

**Zur Kenntnis
neuer anorganischer Mono- und Distannane**

Hartmut Behringer

1961

Zur Kenntnis neuer anorganischer Mono- und Distannane

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hartmut Behringer

aus

Köln

München 1961



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10. 5. 61

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1958 bis Dezember 1960 im Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

möchte ich für die grosszügige Förderung und Unterstützung, die er mir jederzeit gewährt hat, besonders herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
<u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
A. <u>Substitution der Phenylgruppen in Monostannanen $\text{Ph}_n\text{SnHal}_{4-n}$ mit Eis-</u> <u>essig und zur Kenntnis gemischter Zinn-halogenid-acetate</u>	5
I. <u>Übersicht über bisher bekannte gemischtsubstituierte Zinn(IV)-</u> <u>Verbindungen</u>	5
II. <u>Umsetzung von Phenylzinnverbindungen $\text{Ph}_n\text{SnHal}_{4-n}$ mit Eisessig</u> .	6
1. <u>Umsetzung von Tetraphenyl-stannan Ph_4Sn mit Eisessig</u>	6
2. <u>Umsetzung von Phenyl-zinn-chloriden $\text{Ph}_n\text{SnCl}_{4-n}$ mit Eisessig</u> .	7
a) <u>Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid Ph_3SnCl mit Eisessig</u> .	7
b) <u>Umsetzung von Diphenyl-zinn-dichlorid Ph_2SnCl_2 mit Eisessig</u> .	8
c) <u>Umsetzung von Phenyl-zinn-trichlorid PhSnCl_3 mit Eisessig</u> .	8
3. <u>Umsetzung von Phenyl-zinn-bromiden $\text{Ph}_n\text{SnBr}_{4-n}$ mit Eisessig</u> .	9
a) <u>Umsetzung von Triphenyl-zinn-bromid Ph_3SnBr mit Eisessig</u> .	9
b) <u>Umsetzung von Diphenyl-zinn-dibromid Ph_2SnBr_2 mit Eisessig</u> .	10
III. <u>Theoretische Deutung der Versuche</u>	10
1. <u>Reaktionsmechanismen</u>	11
a) <u>Phenylabspaltung</u>	11
b) <u>Chlorabspaltung</u>	11
2. <u>Deutung der Versuche</u>	12
B. <u>Substitution der Phenylgruppen in Hexaphenyl-distannan $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$</u> <u>und zur Kenntnis anorganischer Distannane</u>	14
I. <u>Bisher bekannte anorganische Distannane</u>	14
II. <u>Zur Kenntnis eines Hexaacetato-distannans $\text{ac}_3\text{Sn-Snac}_3$</u>	14
1. <u>Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Eisessig</u>	14
2. <u>Strukturbeweis für Hexaacetato-distannan</u>	15
III. <u>Zur Kenntnis eines Tetrachlor-diacetato-distannans $\text{Cl}_2\text{acSn-SnacCl}_2$</u> <u>und Hexachlor-distannans $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$</u>	17
1. <u>Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff</u>	17
a) <u>Reaktionsprodukte</u>	17
b) <u>Reaktionsmechanismus</u>	17
c) <u>Schlussfolgerungen für die weiteren Versuche zur Darstellung</u> <u>eines Hexachlor-distannans</u>	21
2. <u>Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff</u>	23

a) Reaktion von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther und zur Kenntnis eines Tetrachlor-diacetato-distannans	23
α) Darstellung von Tetrachlor-diacetato-distannan	23
β) Eigenschaften von Tetrachlor-diacetato-distannan	24
γ) Zur Struktur von Tetrachlor-diacetato-distannan	25
b) Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff	26
3. Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff und zur Kenntnis von Hexachlor-distannan	29
a) Darstellung und Reinigung von Hexachlor-distannan	29
b) Strukturbeweis für Hexachlor-distannan	30
c) Eigenschaften von Hexachlor-distannan	35
IV. <u>Über die Stabilität anorganischer Distannane</u>	36
1. Die thermische Stabilität	36
a) Vergleich der bisher bekannten Distannane untereinander	36
b) Vergleich von Hexachlor-distannan mit den elementhomologen Verbindungen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems	41
2. Das Verhalten der Zinn-Zinn-Bindung gegenüber Säuren und Basen	42
C. <u>Die Substitution der Phenylgruppen in Phenylzinnverbindungen als Methode zur Darstellung anorganischer Zinnverbindungen</u>	44
<u>Beschreibung der Versuche</u>	
A. <u>Experimentelle Hilfsmittel</u>	47
I. <u>Apparative Anordnungen</u>	47
II. <u>Analytische Verfahren</u>	48
III. <u>Ausgangspräparate</u>	49
B. <u>Zur Kenntnis gemischter Zinn-halogenid-acetate</u>	52
<u>Versuch 1: Umsetzung von Tetraphenyl-stannan mit Eisessig</u>	52
<u>Versuch 2: Nachweis des bei Versuch 1 entstandenen Benzols</u>	53
<u>Versuch 3: Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid mit Eisessig</u>	53
<u>Versuch 4: Reinigung des rohen Monochlor-zinn-triacetats</u>	54
<u>Versuch 5: Umsetzung von Diphenyl-zinn-dichlorid mit Eisessig</u>	54

	Seite
<u>Versuch 6:</u> Umsetzung von Phenyl-zinn-trichlorid mit Eisessig	55
<u>Versuch 7:</u> Umsetzung von Triphenyl-zinn-bromid mit Eisessig	56
<u>Versuch 8:</u> Umsetzung von Diphenyl-zinn-dibromid mit Eisessig . . .	56
C. <u>Zur Kenntnis anorganischer Distannane</u>	57
I. <u>Hexaacetato-distannan</u>	57
<u>Versuch 9:</u> Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Eisessig	57
<u>Versuch 10:</u> Umkristallisation des Produktes Sn_2ac_6	58
<u>Versuch 10a:</u> Umsetzung von Sn_2ac_6 mit Brom	58
II. <u>Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff</u>	59
<u>Versuch 11:</u> Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C	59
<u>Versuch 12:</u> Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 0°C	60
<u>Versuch 13:</u> Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 61°C	61
<u>Versuch 14:</u> Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C	61
<u>Versuch 15:</u> Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei -40°C	61
<u>Versuch 16:</u> Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 0°C	62
<u>Versuch 17:</u> Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C	62
<u>Versuch 18:</u> Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 61°C	63
<u>Versuch 19:</u> Versuch zur Bestimmung des aus Triphenyl-stannan und Chlorwasserstoff entstehenden Wasserstoffs	63
<u>Versuch 20:</u> Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C . 1. Ansatz	64
<u>Versuch 21:</u> Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C . 2. Ansatz	65

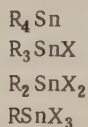
	Seite
<u>III. Tetrachlor-diacetato-distannan</u>	67
<u>Versuch 22:</u> Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther bei -100°C	67
<u>Versuch 23:</u> Gewinnung und Analyse von Tetrachlor-diacetato-distannan	68
<u>Versuch 24:</u> Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit Chlor	69
<u>IV. Hexachlor-distannan</u>	70
<u>Versuch 25:</u> Bestimmung des Chlorwasserstoffverbrauchs bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 1. Ansatz	70
<u>Versuch 26:</u> Bestimmung des Chlorwasserstoffverbrauchs bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 2. Ansatz	71
<u>Versuch 27:</u> Isolierung der Umsetzungsprodukte bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 1. Ansatz	71
<u>Versuch 28:</u> Isolierung der Umsetzungsprodukte bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 2. Ansatz	74
<u>Versuch 29:</u> Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 1. Ansatz	74
<u>Versuch 30:</u> Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 2. Ansatz	75
<u>Versuch 31:</u> Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 3. Ansatz	76
<u>Versuch 32:</u> Reinigung von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$	76
<u>Versuch 33:</u> Umsetzung von Zinn(II)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff	77
<u>Versuch 34:</u> Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff	78
<u>Versuch 35:</u> Umsetzung eines äquimolekularen Gemischs von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff	78

<u>Versuch 36:</u> Umsetzung von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ mit Lithium-phenyl	78
<u>Versuch 37:</u> Umsetzung eines äquimolekularen Gemischs von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid mit Lithium-phenyl	80
<u>Versuch 38:</u> Bestimmung der HCl-Zersetzungsdrucke von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ bei verschiedenen Temperaturen	81
<u>Zusammenfassung</u>	82
<u>Ausblick</u>	89
Literaturverzeichnis	91

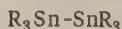
Einleitung

Die Literatur über Zinnverbindungen der letzten 15 Jahre berichtet fast ausschliesslich über zinnorganische Verbindungen. Die am meisten bearbeiteten Stoffklassen sind im folgenden kurz zusammengestellt:

Monostannane



Distannane



(R = organischer Rest, X = anorganischer Rest ⁺), z.B. Cl, OH, OR).

Von allen diesen Verbindungstypen sind zahlreiche Vertreter synthetisiert und ihre Eigenschaften beschrieben worden.

Die grosse Aktivität auf dem Gebiet der Zinnorganyle ist nicht allein mit dem allgemein zu beobachtenden steigenden Interesse an metallorganischen Verbindungen zu erklären. Die Haupttriebfeder zur Darstellung dieser Verbindungen liegt vielmehr in ihrer technischen Verwendbarkeit. So erkannte schon V. YNGVE ¹⁾ 1936, dass sich Verbindungen vom Typ $R_2\text{SnX}_2$ als Licht- und Hitze-stabilisatoren für chlorhaltige Polymere, insbesondere für Polyvinylchlorid, eignen. Heute werden für diesen Zweck hauptsächlich Dibutyl-zinn-dilaurat und Dibutyl-zinn-maleinat verwendet. In den letzten Jahren sind, insbesondere von G.J.M. van der KERK ^{2,3)}, die starken biociden Eigenschaften von Verbindungen des Typs $R_3\text{SnX}$ näher erforscht worden. Die vielversprechenden Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, dass eine Verwendung von zinnorganischen Verbindungen $R_3\text{SnX}$ als Pflanzenschutzmittel, zur Konservierung von Holz und als Mittel zur Insektenvertilgung durchaus möglich ist ⁺⁺⁾.

⁺) Unter "anorganischen Resten" sollen hier solche verstanden werden, die nicht mittels einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung an das Zinnatom gebunden sind. Entsprechend sind "anorganische Zinnverbindungen" solche, die keine Zinn-Kohlenstoff-Bindung enthalten

⁺⁺⁾ Nähere Angaben über diese Forschungen finden sich in der Zeitschrift des Tin Research Institute "Zinn und seine Verwendung". Herrn Dr. B. Keysserlitz, Zinninformationsbüro, Düsseldorf, Kasernenstrasse 13, danke ich für die kostenlose Überlassung einiger Exemplare dieser Zeitschrift sowie von weiterem Informationsmaterial.

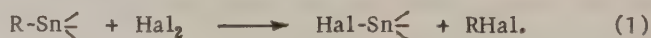
Bei dem grossen Interesse für die Zinnorganyle ist es verständlich, dass die rein anorganischen Zinnverbindungen bisher nur sehr wenig bearbeitet worden sind. So sind die den Verbindungsklassen R_3SnX , R_2SnX_2 und $RSnX_3$ entsprechenden anorganischen Vertreter, also die gemischt-substituierten Zinn(IV)-Verbindungen Y_3SnX , Y_2SnX_2 , $YSnX_3$ und die anorganischen Distannane $Y_3Sn-SnY_3$ (X und Y = verschiedene anorganische Reste), nahezu unbekannt (vgl. Kapitel A, I und B, I).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, diese Lücken zu schliessen und einige Vertreter der gemischt-substituierten anorganischen Monostannane Y_nSnX_{4-n} ($n = 1, 2, 3$) darzustellen, insbesondere aber zu versuchen, das Gebiet der anorganischen Distannane $Y_3Sn-SnY_3$ experimentell zu erschliessen und die Eigenschaften dieser Verbindungen an einigen Beispielen zu untersuchen.

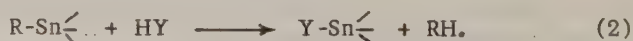
Zur Lösung dieser Probleme boten sich naturgemäss zahlreiche Wege an. Bei der Fülle der bekannten Zinnorganyle R_nSnX_{4-n} und $R_3Sn-SnR_3$ war es jedoch naheliegend, diese als Ausgangssubstanzen für die Darstellung der entsprechenden anorganischen Verbindungen zu verwenden. Die vorliegenden Probleme laufen damit auf die Aufgabe hinaus, die organischen Reste R in Zinnorganylen durch anorganische Gruppen Y zu substituieren.

Bei der hohen Bindungsfestigkeit der Zinn-Kohlenstoff-Bindung - die Zinnorganyle gehören zu den stabilsten metallorganischen Verbindungen überhaupt - war zu erwarten, dass solche Substitutionsreaktionen nur mit sehr reaktiven Reagenzien bzw. unter verhältnismässig drastischen Bedingungen möglich sind. In der Literatur sind bisher im wesentlichen drei Reaktionen beschrieben, bei denen organische Radikale R abgespalten und durch anorganische Reste Y ersetzt werden:

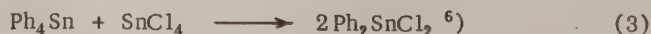
1. Bei der Umsetzung von Zinnorganylen mit Halogenen Hal_2 wird neben Organylhalogenid die entsprechende halogenierte Zinnverbindung gebildet ⁴⁾:



2. Mit Säuren HY reagieren Zinnorganyle unter Bildung von Kohlenwasserstoff und der durch das Säureanion Y^- substituierten Zinnverbindung ⁵⁾:

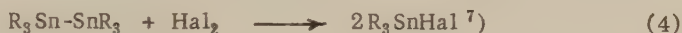


3. Bei der Einwirkung von Metallchloriden wie $SnCl_4$ auf zinnorganische Verbindungen entstehen Organyl-zinn-chloride neben den entsprechenden Metallorganylen, z.B.



(Ph = Phenyl).

Während sich die Reaktionen (1) und (3) nur für die Einführung von Halogen in Zinnorganyle eignen, bietet die Methode (2) durch die Möglichkeit, die verschiedensten Säuren HY zu wählen, eine wesentlich grössere Variationsbreite. Reaktion (1) ist zudem nur auf Monostannane anwendbar, da die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen durch Halogen gespalten wird:



Die Methode (2) der Substitution von organischen Resten in Zinnorganylen mittels Säuren schien daher für die Lösung des vorliegenden Problems am geeignetsten zu sein.

Ein näheres Studium der bisher von verschiedenen Autoren - genannt seien besonders E. FRANKLAND⁸⁾, G. BÄHR⁹⁻¹¹⁾, R.H. BULLARD und F.R. HOLDEN¹²⁾, R. und G.S. SASIN^{13,14)}, M. LESBRE und R. DUPONT¹⁵⁾ sowie D. SEYFERTH¹⁶⁾ - durchgeführten Reaktionen von zinnorganischen Verbindungen mit Säuren ergab jedoch, dass die Methode (2) noch nie präparativ zur Darstellung rein anorganischer Verbindungen verwendet worden ist. Die von den genannten Autoren erhaltenen Ausbeuten an gemäss Gleichung (2) substituierten Zinnverbindungen waren je nach der Art der verwendeten Säure HY und des organischen Restes R sehr verschieden und lagen im allgemeinen erheblich unter 50%. M. LESBRE und R. DUPONT konnten zeigen, dass die Substitutionsreaktion (2) umso leichter verläuft, je grösser die Dissoziationskonstante der verwendeten Säure HY ist. Arbeiten von D. SEYFERTH ergaben, dass Phenylgruppen besonders leicht gemäss Gleichung (2) abgespalten werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden daher die Phenylzinnverbindungen herangezogen.

Die Aufgabenstellung kann nunmehr folgendermassen präzisiert werden: Es sollte versucht werden, einige Vertreter der bisher nur sehr wenig bekannten Stoffklasse der gemischt-substituierten anorganischen Zinn(IV)-Verbindungen $\text{Y}_n\text{SnX}_{4-n}$ durch Umsetzung von Phenylzinnverbindungen $\text{Ph}_n\text{SnX}_{4-n}$ mit Säuren HY gemäss



darzustellen.

Ferner sollte untersucht werden, ob die bislang nahezu unbekannten anorganischen Distannane $\text{Y}_3\text{Sn-SnY}_3$ in entsprechender Weise durch Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Säuren HY nach Gleichung (6)



erhalten werden können.

Dabei war es nötig, zunächst Bedingungen zu finden, unter denen die Reaktionen (5) und (6) mit präparativ brauchbaren Ausbeuten verlaufen.

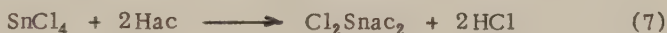
Beschreibung der Ergebnisse

A. Substitution der Phenylgruppen in Monostannanen $\text{Ph}_n\text{SnHal}_{4-n}$ mit Eisessig und zur Kenntnis gemischter Zinn-halogenid-acetate

1. Übersicht über bisher bekannte gemischt-substituierte Zinn(IV)-Verbindungen

Die Stoffklasse der gemischt-substituierten anorganischen Zinn(IV)-Verbindungen $\text{Y}_n\text{SnX}_{4-n}$ ist bisher noch nie im Zusammenhang bearbeitet worden, so dass hier nur wenige Ergebnisse referiert werden können:

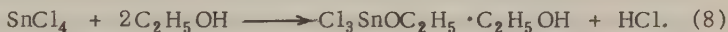
1. F. FICHTER, F. REICHARD u. S. HERZBEIN ^{17, 18}) erhielten bei der Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit Eisessig nach der Gleichung



(ac = CH_3COO)

das Dichlor-zinn-diacetat $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_3)_2$. In analogen Reaktionen konnten sie auch Dichlor-zinn-dipropionat $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_3)_2$ und Dichlor-zinn-dibutyrat $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_2$ darstellen ¹⁸).

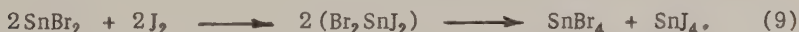
2. Äthylalkohol reagiert mit Zinn(IV)-chlorid unter Bildung eines Trichlor-zinn-äthylats, das noch ein Molekül Äthanol komplex enthält:



Über diese Reaktion wird in der Literatur mehrfach berichtet ¹⁹⁻²¹).

3. M. SCHMEISSER ²²) erhielt aus SnCl_4 und Cl_2O_6 ein gemischtes Zinn-chlorid-perchlorat der Formel $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{ClO}_4)_2$.

4. Die Existenz früher beschriebener gemischter Zinn-halogenide wird von M. G. RÄDER ²³) angezweifelt, der zeigen konnte, dass sich Dibrom-zinn-dijodid Br_2SnJ_2 unter Symmetrisierung zersetzt:



M. L. DELLWAULLE und Mitarbeiter ²⁴) kommen auf Grund ramanspektroskopischer Untersuchungen zu der Ansicht, dass in Gemischen von Zinn(IV)-chlorid mit Zinn(IV)-bromid und Zinn(IV)-jodid gemischte Zinn-chlorid-bromide und Zinn-chlorid-jodide vorhanden sind. Definierte Produkte wurden jedoch nicht isoliert.

Man muss auf Grund der genannten Arbeiten zu dem Schluss kommen, dass die gemischten Zinn-halogenide, offensichtlich wegen ihrer Tendenz zur Symmetrisierung, nicht rein erhalten werden können. Der Versuch, diese Verbin-

dungen aus Phenyl-zinn-halogeniden mit Halogenwasserstoffsäure darzustellen, war daher wenig aussichtsreich.

Dagegen versprochen Untersuchungen zur Darstellung von Zinn-halogenid-acetaten aus Phenyl-zinn-halogeniden und Eisessig mehr Erfolg, da sich das Dichlor-zinn-diacetat ja schon als stabile Substanz erwiesen hatte.

II. Umsetzung von Phenylzinnverbindungen $\text{Ph}_n\text{SnHal}_{4-n}$ mit Eisessig

1. Umsetzung von Tetraphenyl-stannan Ph_4Sn mit Eisessig

Bevor mit den Versuchen zur Darstellung gemischter Zinn-halogenid-acetate aus Phenyl-zinn-halogeniden und Eisessig begonnen werden konnte, musste zunächst die Frage geklärt werden, ob die Substitution der Phenylgruppen durch Acetatreste mittels Eisessig überhaupt mit präparativ brauchbaren Ausbeuten möglich ist. Dies wurde am Beispiel des Tetraphenyl-stannans untersucht, da das gemäss



zu erwartende Zinn-tetraacetat schon bekannt war (s.u.).

Etwa 20 mmol Tetraphenyl-stannan wurden mit einem grossen Überschuss (50 ml) Eisessig übergossen, der noch 10 Vol% Essigsäureanhydrid enthielt, um Feuchtigkeit zu binden. Da damit gerechnet werden musste, dass die Reaktion (10) nur unter relativ drastischen Bedingungen mit guten Ausbeuten verläuft, wurde die Reaktionsmischung 15 Stunden lang gekocht (Siedepunkt Eisessig = 118°C). Es war dann eine klare Lösung entstanden, aus der beim Abkühlen lange, weisse Nadeln kristallisierten. Nach dem Eindampfen zur Trockne erwies sich der Rückstand als praktisch reines Zinn-tetraacetat. Die Ausbeute war quantitativ im Sinne von Gleichung (10) (Versuch 1).

Das Destillat sollte neben überschüssigem Eisessig das gesamte bei der Reaktion entstandene Benzol enthalten. Die Trennung von Benzol und Eisessig erfolgte durch Zugabe von Wasser zum Destillat, wobei sich das Benzol an der Oberfläche abschied und durch den Siedepunkt sowie durch Nitrierung zum m-Dinitrobenzol identifiziert werden konnte (Versuch 2).

Die quantitative Isolierung des Benzols auf dem gleichen Wege war wegen der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit von Benzol in der wässrigen Essigsäurelösung nicht möglich. Auch die direkte fraktionierte Destillation im HV führte nicht zum Ziel, da der Dampfdruck des Benzols durch den grossen Überschuss an Eisessig so stark erniedrigt wird, dass eine quantitative Trennung des Gemischs nicht möglich ist²⁵). Da Zinn-tetraacetat in 100proz. Ausbeute isoliert

wurde, kann aber kein Zweifel bestehen, dass Reaktion (10) quantitativ verlaufen war.

Damit war gezeigt, dass die Substitution von Phenylgruppen in Phenylzinnverbindungen mit Säuren nach Gleichung (2) (S. 2) im Falle der Essigsäure mit präparativ brauchbaren Ausbeuten möglich ist. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen von Phenyl-zinn-halogeniden mit Eisessig erfolgten in der gleichen Weise wie hier durch 15stündiges Kochen, wobei stets ein grosser Überschuss an (essigsäureanhydrid-haltigem, s.o.) Eisessig vorhanden war.

Zinn-tetraacetat wurde im Jahre 1947 erstmals von H. SCHMIDT, Ch. BLOHM und G. JANDER ²⁶⁾ durch Umsetzung von Zinn(IV)-jodid mit Thallium-acetat in Essigsäureanhydrid nach



dargestellt. Es wird eine quantitative Ausbeute angegeben. Nur ein Teil des Produktes fiel in reiner Form an, der andere Teil war noch durch Thallium-jodid verunreinigt. Frühere Versuche zur Darstellung von Zinn-tetraacetat waren fehlgeschlagen ²⁷⁾.

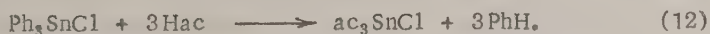
Nach SCHMIDT, BLOHM und JANDER schmilzt die Verbindung bei 253°. Wir fanden 238°. Da sich dieser Schmelzpunkt auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid nicht mehr änderte, muss angenommen werden, dass wir eine reine Substanz in Händen hatten. Die übrigen Angaben von SCHMIDT, BLOHM und JANDER hinsichtlich Aussehen und Löslichkeit des Zinn-tetraacetats konnten bestätigt werden.

Da Tetraphenyl-stannan leicht zugänglich ist ²⁸⁾, liegt in der beschriebenen Reaktion nünmehr ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Zinn-tetraacetat vor.

2. Umsetzung von Phenyl-zinn-chloriden $\text{Ph}_n\text{SnCl}_{4-n}$ mit Eisessig

a) Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid Ph_3SnCl mit Eisessig

Die durch 15stündiges Kochen von Triphenyl-zinn-chlorid mit Eisessig erhaltene klare Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Zinn-, Chlor- und Acetatanalysen des festen, weissen Rückstandes ergaben die Zusammensetzung ac_3SnCl . Die Ausbeute an Monochlor-zinn-triacetat entsprach einer quantitativen Reaktion gemäss

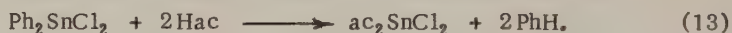


Die neue Verbindung war in Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich. Ein zum Umkristallisieren geeignetes Lösungsmittel konnte nicht gefunden werden (Versuch 3). Die Reinigung der Verbindung erfolgte daher durch Sublimation im HV bei 120-130°C. Das Rohprodukt sublimierte innerhalb weniger Stunden nahezu vollständig an den mit fester Kohlen-säure gekühlten Finger. Die Analyse des Sublimats ergab, dass Monochlor-zinn-triacetat nunmehr in hoher Reinheit vorlag (Versuch 4).

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr begann die reine Substanz bei 140°C zu erweichen, wobei sich Flüssigkeitströpfchen abschieden, die beim Abkühlen nicht mehr erstarrten. Bei 180°C war die Substanz völlig geschmolzen. Offenbar tritt beim Erhitzen Zersetzung ein, wahrscheinlich unter Symmetrisierung wie bei den gemischten Zinn-halogeniden (vgl. S. 5). Die Zersetzungsreaktion wurde nicht näher untersucht.

b) Umsetzung von Diphenyl-zinn-dichlorid Ph_2SnCl_2 mit Eisessig

Die Umsetzung wurde wie oben durch 15stündiges Kochen von Diphenyl-zinn-dichlorid mit Eisessig durchgeführt. Die erhaltene klare Lösung wurde im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluss eingedampft. Es hinterblieb eine schwach gelbliche Masse, die durch Sublimation im HV bei 115°C gereinigt wurde. Das Sublimat war nur noch in dickeren Schichten schwach gelblich. Die Analyse ergab, dass Rohprodukt und Sublimat die gleiche Zusammensetzung hatten, die dem Dichlor-zinn-diacetat entsprach. Demnach lautet die Reaktionsgleichung:



Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ.

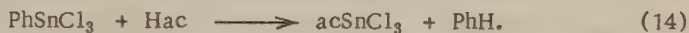
Das erhaltene Dichlor-zinn-diacetat war in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol mässig und in Äther und Petroläther schwer löslich. An der Luft war es zerfliesslich. Beim Erhitzen im geschmolzenen Rohr zersetzte es sich ab 120°C langsam, ohne zu schmelzen (Versuch 5).

Die Eigenschaften des Dichlor-zinn-diacetats stimmen damit mit denen des von FICHTER, REICHARD und HERZBEIN aus Zinn(IV)-chlorid und Eisessig erhaltenen Produktes überein (vgl. S. 5).

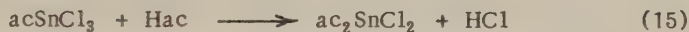
c) Umsetzung von Phenyl-zinn-trichlorid PhSnCl_3 mit Eisessig

Die nach 15stündigem Kochen der Reaktionspartner erhaltene Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und der feste, schwach gelbliche Rückstand im HV sublimiert. Die Analyse des Sublimats ergab entgegen der Erwartung die Zusammensetzung ac_2SnCl_2 .

Die Bildung von Dichlor-zinn-diacetat kann folgendermassen erklärt werden:
In erster Stufe bildet sich unter Benzolabspaltung Trichlor-zinn-monoacetat:



Diese Verbindung kann nun entweder mit weiterem Eisessig unter HCl-Abspaltung reagieren:



oder sich durch Disproportionierung in ac_2SnCl_2 und SnCl_4 umwandeln:



Dass die Reaktion nach den Gleichungen (14) und (15) verlaufen war, zeigt einerseits die Ausbeute an Dichlor-zinn-diacetat, die quantitativ im Sinne der Gleichungen (14) und (15) war, andererseits das Fehlen von SnCl_4 im Destillat. Dafür enthielt das Destillat Chlorwasserstoff, der durch Titration quantitativ bestimmt werden konnte und bis auf geringe, bei der Reaktion verdampfte Anteile, der nach Gleichung (15) berechneten Menge entsprach (Versuch 6).

Während bei den vorangegangenen beiden Umsetzungen alle Chloratome im Molekül verblieben, war also hier eines der drei Chloratome als HCl abgespalten worden. Die anderen beiden reagierten nicht mit Eisessig.

Die Reaktion von Zinn(IV)-chlorid mit Eisessig, bei der 2 Chloratome je Molekül SnCl_4 als HCl abgespalten werden, wurde bereits erwähnt (Gleichung 7).

3. Umsetzung von Phenyl-zinn-bromiden $\text{Ph}_n\text{SnBr}_{4-n}$ mit Eisessig

a) Umsetzung von Triphenyl-zinn-bromid Ph_3SnBr mit Eisessig

Die Umsetzung erfolgte wie bei der entsprechenden Chlorverbindung durch 15stündiges Kochen der Reaktionspartner und Eindampfen der klaren Reaktionslösung. Der Rückstand bestand aus schwach gelblich gefärbtem, bereits recht reinem Monobrom-zinn-triacetat, das quantitativ nach der Gleichung



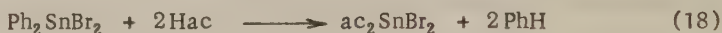
entstanden war.

Nach zweimaliger Sublimation im HV bei 110-120°C resultierte ein rein weisses, analysenreines Produkt.

Die neue Verbindung war in Wasser, Alkohol und Benzol leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr begann sie bei 142°C zu sintern und war bei 210°C zu einer trüben Flüssigkeit geschmolzen. Wie beim Monochlor-zinn-triacetat muss auch hier Zersetzung, wahrscheinlich unter Symmetrisierung, angenommen werden (Versuch 7).

b) Umsetzung von Diphenyl-zinn-dibromid Ph_2SnBr_2 mit Eisessig

Ganz analog wie bei den vorstehenden Umsetzungen entstand durch Kochen von Diphenyl-zinn-dibromid mit Eisessig das bisher unbekannte Dibrom-zinn-diacetat nach



in quantitativer Ausbeute. Das Rohprodukt hatte eine schwach gelbliche Farbe und war bereits recht rein. Nach zweimaliger Sublimation im HV bei 110-120°C wurde ein rein weisses, analysenreines Produkt erhalten.

Die Verbindung war in Wasser, Alkohol und Benzol leicht, in Äther mässig und in Petroläther schwer löslich. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr begann sie bei 190°C teilweise zu einer durch Zersetzung braun gefärbten Flüssigkeit zu schmelzen, die bei weiterer Temperatursteigerung immer dunkler wurde (Versuch 8).

III. Theoretische Deutung der Versuche

Es darf als sicher angenommen werden, dass die im vorstehenden angewandte Methode der Substitution von Phenylgruppen in Phenyl-zinn-halogeniden mit Eisessig auch zur Gewinnung der bisher unbekannten Zinn-jodid-acetate und Zinn-fluorid-acetate herangezogen werden kann. Auch die entsprechenden gemischten Zinn-halogenid-propionate, Zinn-halogenid-butyrate u.s.w. dürften auf dem gleichen Wege zugänglich sein. Da das Hauptinteresse dieser Arbeit jedoch den anorganischen Distannanen galt und die prinzipielle Verwendbarkeit der neuen Methode zur Darstellung gemischter Zinnsalze erwiesen schien, konnte auf die experimentelle Bearbeitung weiterer Beispiele verzichtet werden. Im folgenden soll lediglich noch auf einige auftauchende theoretische Fragen eingegangen werden.

1. Reaktionsmechanismen

a) Phenylabspaltung

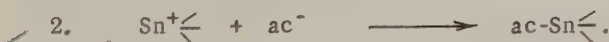
R.A.BENKESER und H.R.KRYSIK ²⁹⁾ untersuchten die Abspaltung der Arylgruppe in Trimethyl-aryl-silanen mittels HCl:



Aus der Tatsache, dass ein in p-Stellung durch negative Gruppen, z.B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$, substituierter Benzolring leichter abgespalten wird als die unsubstituierte Phenylgruppe, folgerten sie, dass der erste Reaktionsschritt der Angriff eines Protons an dem mit dem Silicium verbundenen Kohlenstoffatom des aromatischen Rings ist. J.G.A.LUIJTEN und G.J.M. van der KERK ³⁰⁾ wiesen darauf hin, dass der gleiche Mechanismus auch bei der Abspaltung von Phenylgruppen aus Phenyl-zinn-Verbindungen mittels Säuren vorliegen muss. Man kann daher folgendermassen formulieren (vgl. hierzu S. 12 f.):



Das in erster Stufe entstehende Zinn-Kation sättigt sich im 2. Schritt mit dem Säure-Anion, im vorliegenden Fall mit dem Acetat-Ion ac^- , ab:



b) Chlorabspaltung

Diese Reaktion muss als nucleophile Substitution beschrieben werden:



An dieser Formulierung ändert sich im Prinzip nichts, wenn man als Vorstufe eine Anlagerung des Eisessigs als Ganzes an das Zinn annimmt.

Das Chlor-Ion sättigt sich im 2. Schritt mit dem Proton des Eisessigs ab:



2. Deutung der Versuche

Dass durch Umsetzung von Phenyl-zinn-halogeniden mit Eisessig gemäss Gleichung (5) (S. 3) die gemischten Zinn-halogenid-acetate überhaupt zugänglich sind, verdankt man dem Umstand, dass zwar alle Phenylgruppen durch den Acetatrest substituiert werden, die Halogenatome, ausgenommen beim Phenyl-zinn-trichlorid, aber nicht angegriffen werden.

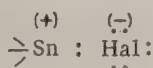
Dies ist nicht selbstverständlich. Aus der PAULINGschen Elektronegativitätsreihe ³¹⁾ entnimmt man folgende Werte:

Tabelle 1

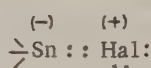
Elektronegativitäten nach Pauling

Element	Elektronegativität
Cl	3.0
Br	2.8
C	2.5
Sn	1.7

Man sieht, dass die Zinn-Halogen-Bindung polarer ist als die Zinn-Kohlenstoff-Bindung, so dass sie einer Substitution eigentlich leichter zugänglich sein müsste als jene. Dass dies nicht der Fall ist, kann damit erklärt werden, dass die freien π -Elektronen der Halogenatome in die nicht ausgefüllten d-Orbitale des Zinnatoms eingreifen können. Dadurch wird der durch die Elektronegativitätsunterschiede zustandegekommenen Polarität (Struktur I, induktiver Effekt) entgegengewirkt (Struktur II, mesomerer Effekt):



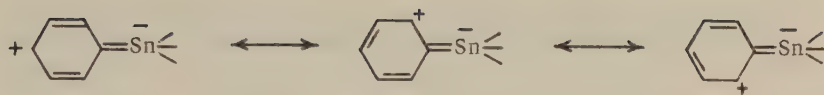
I



II

A.F. WELLS ³²⁾ konnte das Vorliegen einer Mesomerie gemäss Struktur II bei Zinn-chloriden durch Messung der Zinn-Chlor-Bindungsabstände experimentell nachweisen. Die gemessenen Bindungsabstände waren kürzer als die berechneten.

Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, dass auch die Phenylgruppen mesomer wirksam sein können, indem ihre π -Elektronen mit den d-Lücken des Zinnatoms in Wechselwirkung treten:



J. CHATT und A.A. WILLIAMS ³³⁾ zeigten, dass eine " $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung" zwischen Zinnatom und Phenylgruppe im Sinne obiger Formeln tatsächlich angenommen werden muss.

Obleich alle diese Einflüsse schwer gegeneinander abgewogen werden können, sieht man doch folgendes:

1. Durch die Möglichkeit der Ausbildung von Zinn-Halogen-Doppelbindungen wird die Abspaltung der Halogenatome erschwert (Negativierung des Zinnatoms, erschwerter Angriff des Acetat-Ions am Zinn), die Abspaltung der Phenylgruppen jedoch erleichtert (Negativierung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung, erleichteter Angriff des Protons an dem mit dem Zinn verbundenen Kohlenstoffatom der Phenylgruppe). Es wird damit verständlich, dass bei der Reaktion von Ph_3SnHal und $\text{Ph}_2\text{SnHal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$ und Br) mit Eisessig die Phenylgruppen quantitativ abgespalten werden, während die Halogenatome nicht angegriffen werden.
2. Dass bei der Umsetzung von Phenyl-zinn-trichlorid mit Eisessig Dichlor-zinn-diacetat gebildet wird (A, II, 2, c), dass hier also eines der drei Chloratome durch den Acetatrest substituiert wird, kann so erklärt werden:

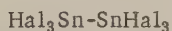
Mit zunehmendem Halogengehalt eines Phenyl-zinn-halogenids nimmt der induktive Effekt (Positivierung des Zinnatoms, Struktur I) stetig zu. Der mesomere Effekt (Negativierung des Zinnatoms, Struktur II) kann jedoch nicht im gleichen Masse grösser werden, da die Anzahl der möglichen Zinn-Halogen-Doppelbindungen durch die maximale Koordinationszahl 6 des Zinns beschränkt ist. Bei hohem Halogengehalt überwiegt daher der induktive Effekt, womit die erleichterte nucleophile Substitution des Halogens durch den Acetatrest verständlich wird.

B. Substitution der Phenylgruppen in Hexaphenyl-distannan $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ und zur Kenntnis anorganischer Distannane

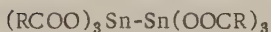
I. Bisher bekannte anorganische Distannane

Der Fülle der in der Literatur beschriebenen Hexaorganyl-distannane $\text{R}_3\text{Sn-SnR}_3$ ³⁴⁾ steht nur ein einziges bisher bekanntes anorganisches Distannan gegenüber. W.L. JOLLY ³⁵⁾ erhielt aus Stannit und Boranat in wässriger Säure den Grundkörper der Reihe, das Distannan $\text{H}_3\text{Sn-SnH}_3$, neben der zwanzigfachen Menge Monostannan SnH_4 . Distannan ist bei Z.T. nicht stabil, sondern zersetzt sich schnell zu Zinn-Metall und Wasserstoff.

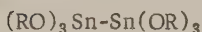
Alle übrigen anorganischen Distannane, wie



Hexahalogeno-distannane



Hexaacyl-distannane



Hexaalkoxy-distannane u.s.w.

sind bisher nicht bekannt.

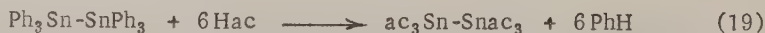
II. Zur Kenntnis eines Hexaacetato-distannans $\text{ac}_3\text{Sn-Snac}_3$

1. Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Eisessig

Die allgemeine Reaktion



die zu den anorganischen Distannanen führen sollte (Gleichung 6, S. 3), wurde zunächst mit Eisessig ($\text{HY} = \text{Hac}$) durchgeführt, da bei dieser Säure die Bedingungen für eine quantitative Substitution der Phenylgruppen schon bekannt waren (§. A). Die Umsetzung sollte nach der Gleichung



das Hexaacetato-distannan, einen Vertreter der Hexaacyl-distannane, liefern.

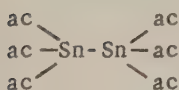
Die Reaktion wurde so durchgeführt, dass etwa 10 mmol Hexaphenyl-distannan mit einem grossen Überschuss (50 ml) essigsäureanhydrid-haltigem Eisessig 15 Stunden gekocht wurden. Um Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden - die Distannane enthalten Zinn der Oxydationsstufe +3 -, wurde unter

Stickstoff gearbeitet. Aus der erhaltenen klaren, farblosen Reaktionslösung kristallisierten beim Abkühlen feine, verfilzte weisse Nadelchen. Nach dem Abdampfen von überschüssigem Eisessig und des nach Gleichung (19) entstandenen Benzols hinterblieb ein weisser, feinkristalliner Festkörper der analytischen Zusammensetzung Sn_2ac_6 . Die Ausbeute an Sn_2ac_6 war quantitativ im Sinne von Gleichung (19) (Versuch 9).

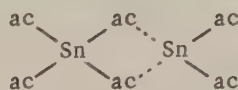
2. Strukturbeweis für Hexaacetato-distannan

Für das erhaltene Produkt der Zusammensetzung Sn_2ac_6 sind drei verschiedene Strukturen denkbar:

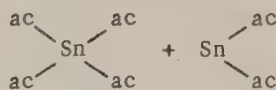
- a) Die Distannanstruktur III: Die Verbindung enthält eine Zinn-Zinn-Bindung. Das Zinn liegt in der Oxydationsstufe +3 vor.
- b) Die Komplexstruktur IV: Zinn-Zinn-Bindungen sind nicht vorhanden. Die Substanz enthält Zinn der Oxydationsstufen +2 und +4 nebeneinander. Die Bindung kommt dadurch zustande, dass die Acetatreste des Zinn-tetraacetats mit ihren Carbonylgruppen in die Elektronenlücken des Zinn-diacetats eingreifen ⁴⁾.
- c) Die Substanz ist ein äquimolekulares Gemisch von Zinn-tetraacetat und Zinn-diacetat: Struktur V.



III



IV



V

Dass das erhaltene Produkt Sn_2ac_6 kein äquimolekulares Gemisch von Snac_4 und Snac_2 (Struktur V) sein konnte, ergab sich aus den physikalischen Eigenschaften der Substanz:

Diese sah, auch beim Betrachten durch das Mikroskop, durchaus einheitlich aus.

In den meisten Lösungsmitteln war sie schwer löslich. Sie löste sich nur in sauren Solvenzien wie wässriger und alkoholischer Salzsäure, Methanol und Äthanol, wobei allerdings infolge solvolytischer Abspaltung der Acetatgruppen Zersetzung eintrat. Unzersetzt löslich war die Substanz nur in Eisessig, woraus sie sich umkristallisieren liess. Die analytische Zusammensetzung des Produktes änderte sich auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig nicht (Versuch 10). Dieses Verhalten spricht gegen das Vorliegen eines Gemisches nach V.

⁴⁾ Eine analoge Komplexstruktur hat A. Neumaier ³⁶⁾ für ein von ihm erhaltenes Dodekachlor-pentasilan $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aufgestellt und bewiesen: Jedes der 4 Chloratome eines SiCl_4 -Moleküls ist mit einem SiCl_2 -Molekül komplex verbunden.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr veränderte sich die Substanz bis 300°C nicht und zersetzte sich bei höheren Temperaturen, ohne zu schmelzen. Zinn-tetraacetat schmilzt aber bei 238°C (s. dazu A, II, 1). Der Schmelzpunkt von Zinn-diacetat ist in der Literatur nicht angegeben.

Auf Grund dieses Verhaltens des Sn_2ac_6 kann das Vorliegen eines äquimolekularen Gemisches von Zinn-tetraacetat und Zinn-diacetat (Struktur V) ausgeschlossen werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung, die diesen Schluss bestätigen könnte, war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht durchführbar.

Um zwischen den Strukturen III und IV zu unterscheiden, wurde Sn_2ac_6 mit Brom umgesetzt. Im Falle des Vorliegens der Distannanstruktur III sollte die Umsetzung analog der Reaktion von Hexaorganyl-distannanen mit Halogen



nach der Gleichung



unter Bildung von Monobrom-zinn-triacetat verlaufen.

Liegt jedoch die Komplexstruktur IV vor, so war zu erwarten, dass nur die zweiwertige Komponente des Komplexes mit Brom zu Dibrom-zinn-diacetat reagiert, wobei das Zinn-tetraacetat frei wird:



Die Darstellung von Monobrom-zinn-triacetat und Dibrom-zinn-diacetat aus Triphenyl-zinn-bromid bzw. Diphenyl-zinn-dibromid und Eisessig wurde ja schon oben (A, II, 3) beschrieben.

Die Umsetzung von Sn_2ac_6 mit Brom wurde folgendermassen durchgeführt: Etwa 10 mMol Substanz wurden in Eisessig aufgeschlämmt und dazu in Stickstoff-Atmosphäre die Lösung von Brom in Eisessig bei Z.T. zugetropft. Die Bromfarbe jedes Tropfens verschwand sofort. Es wurde solange Brom zugesetzt, bis eine schwache Färbung des Reaktionsgemisches den Endpunkt der Reaktion anzeigte. Es war dann gerade die nach den Gleichungen (20) bzw. (21) berechnete Menge Brom zugesetzt. Der Eisessig wurde abgedampft und der Rückstand bei 130°C im HV. sublimiert.

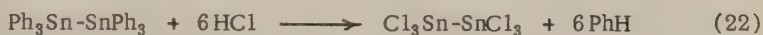
Es zeigte sich, dass Monobrom-zinn-triacetat entstanden war, und zwar quantitativ im Sinne von Gleichung (20). Dem gemäss Gleichung (19) erhaltenen Sn_2ac_6 muss daher die Distannanstruktur III zugeschrieben werden (Versuch 10a).

III. Zur Kenntnis eines Tetrachlor-diacetato-distannans $\text{Cl}_2\text{acSn-SnacCl}_2$ und Hexachlor-distannans $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$

1. Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff

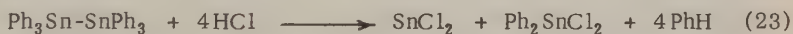
a) Reaktionsprodukte

Nachdem gezeigt war, dass die neue Methode der Substitution von Phenylgruppen in Phenyl-zinn-Verbindungen mittels Säuren auch für die Gewinnung anorganischer Distannane herangezogen werden kann, sollte versucht werden, aus Hexaphenyl-distannan und Chlorwasserstoff nach



ein Hexachlor-distannan Sn_2Cl_6 als ersten Vertreter der bisher unbekannten Hexahalogeno-distannane darzustellen.

Der Versuch wurde so durchgeführt, dass Hexaphenyl-distannan in Chloroform gelöst und durch die Lösung bei Z.T. ein mässiger Strom von Chlorwasserstoff geleitet wurde. Nach etwa 5 Minuten begann die Ausscheidung weisser Kristalle, die sich nach weiteren 5 Minuten am Boden des Reaktionsgefässes abgesetzt hatten. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab, dass die Umsetzung nicht nach Gleichung (22), sondern gemäss



abgelaufen war. Die Bildung von Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid war quantitativ (Versuch 11). Ausser bei Z.T. wurde die Reaktion auch noch bei 0°C (Versuch 12) und 61°C (Versuch 13), dem Siedepunkt des Chloroforms, durchgeführt. Das Ergebnis war stets das gleiche: Quantitative Ausbeuten an Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid nach Gleichung (23). Hexachlor-distannan konnte also auf diesem Wege nicht gewonnen werden.

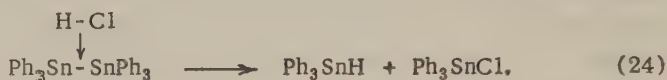
b) Reaktionsmechanismus

Die Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform war in zweierlei Weise nicht so abgelaufen, wie es erwartet wurde (Gleichung 22): Einerseits waren statt 6 lediglich 4 Phenylgruppen durch Chloratome substituiert worden, andererseits blieb die Zinn-Zinn-Bindung nicht intakt, sondern wurde unter Bildung von Verbindungen mit 2- und 4wertigem Zinn asymmetrisch gespalten.

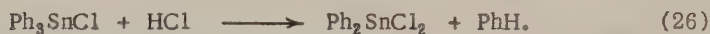
Dass mit Chlorwasserstoff nicht alle Phenylgruppen durch Chlor substituiert wurden, ist verständlich, da hier nicht unter den gleichen Bedingungen wie mit Eisessig (15stündiges Kochen, s.o.) gearbeitet werden konnte. Dagegen war nicht ohne weiteres einzusehen, warum die Zinn-Zinn-Bindung gespalten wurde. Diese Spaltungsreaktion soll daher hier näher untersucht werden.

Zur Erklärung können zwei Mechanismen herangezogen werden:

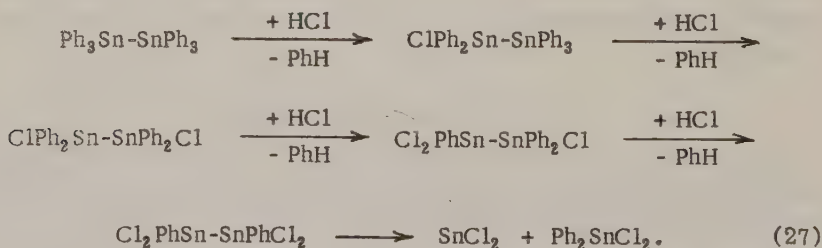
a. Man kann annehmen, dass der Chlorwasserstoff die Zinn-Zinn-Bindung spaltet:



Die als Zwischenprodukte auftretenden Verbindungen Triphenylstannan und Triphenyl-zinn-chlorid könnten dann mit weiterem Chlorwasserstoff zu den Endprodukten Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid reagieren:



b. Statt anzunehmen, dass der Chlorwasserstoff sowohl mit der Zinn-Kohlenstoff- als auch mit der Zinn-Zinn-Bindung reagiert, kann man jedoch auch davon ausgehen, dass die Zinn-Zinn-Bindung gegen Chlorwasserstoff resistent ist und dass lediglich Phenylgruppen abgespalten werden. Die Reaktion müsste dann über eine Reihe teilchlorierter Distannane als Zwischenprodukte verlaufen, die mit zunehmendem Chlorgehalt immer instabiler werden, bis sie schliesslich von selbst, ohne weitere Mitwirkung von HCl, zerfallen:



^{+) Cl₃SnH, "Stanno-chloroform", ist wegen der Neigung des Zinns, 2wertig aufzutreten, wohl weniger als Homologes des Chloroforms Cl₃CH, sondern vielmehr als Addukt SnCl₂ · HCl aufzufassen; In einer inneren Redox-Reaktion gibt der Hydrid-Wasserstoff Elektronen an das Zinn ab, wodurch dieses zur 2wertigen Stufe reduziert, der Hydrid-Wasserstoff zum Proton oxydiert wird. Der Zerfall in SnCl₂ und HCl wird so verständlich. Cl₃GeH zerfällt ganz analog ³⁷⁾.}

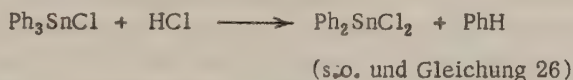
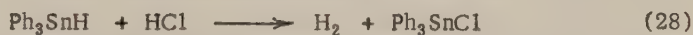
Um zu entscheiden, welcher der beiden hier diskutierten ^{†)} Mechanismen in Wirklichkeit zutrifft, wurden folgende drei Umsetzungen A, B und C untersucht:

A) Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid mit Chlorwasserstoff

Im Falle der Gültigkeit von Mechanismus a) sollte Triphenyl-zinn-chlorid mit Chlorwasserstoff nach Gleichung (26) unter Abspaltung nur einer Phenylgruppe zu Diphenyl-zinn-dichlorid reagieren. Dies war unter den gegebenen Bedingungen auch wirklich der Fall (Versuch 14). Mechanismus a) kann also auf Grund dieser Reaktion nicht ausgeschlossen werden.

B) Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff

Falls Mechanismus a) zutrifft, sollte Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform nach Gleichung (25) quantitativ zu Zinn(II)-chlorid reagieren, nicht jedoch, was auch denkbar wäre, zu Wasserstoff und Diphenyl-zinn-dichlorid:



Triphenyl-stannan wurde nach einer Vorschrift von G.J.M. van der KERK ³⁸⁾ aus Triphenyl-zinn-chlorid und Lithiumalanat dargestellt und in der gleichen Weise mit Chlorwasserstoff umgesetzt wie vorher Hexaphenyl-distannan (Durchleiten von HCl durch eine Lösung von Ph_3SnH in Chloroform). Dabei zeigte sich, dass eine Reaktion sowohl nach Gleichung (25) als auch nach Gleichung (28) möglich ist, und zwar bei tiefen Temperaturen die Reaktion nach (25), bei hohen Temperaturen die Reaktion nach (28) bevorzugt (Versuche 15-18):

^{†)} Es sind auch noch andere Reaktionsabläufe denkbar. So kann z.B. Mechanismus b) auch über unsymmetrisch substituierte teilchlorierte Distannane formuliert werden. Auch die Möglichkeit, dass primär entstehende teilchlorierte Distannane sekundär durch HCl gespalten werden, muss diskutiert werden. Da es jedoch hier lediglich darauf ankommt, zu untersuchen, ob die Zinn-Zinn-Bindung in Hexaphenyl-distannan durch HCl gespalten wird oder nicht, genügt die Unterscheidung zwischen den angegebenen Extremfällen a) (primäre Spaltung der Sn-Sn-Bindung mit anschliessender Substitution der Phenylgruppen) und b) (primäre Substitution der Phenylgruppen mit anschliessender Spaltung der Sn-Sn-Bindung) vollauf.

Tabelle 2

Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff
bei verschiedenen Temperaturen

Reaktionstemperatur	-40°C	0°C	20°C	61°C
Anteil der Reaktion nach (25) an der Gesamtreaktion	94%	91%	79%	24%
Anteil der Reaktion nach (28) an der Gesamtreaktion	6%	9%	21%	76%
Molverhältnis $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 : \text{SnCl}_2$	1 : 15.7	1 : 10.1	1 : 3.8	1 : 0.3

Die Zahlen der Tabelle 2 wurden aus den quantitativ isolierten Mengen an gemäss Gleichung (25) entstandenem Zinn(II)-chlorid und gemäss Gleichung (28) entstandenem Diphenyl-zinn-dichlorid berechnet. Die quantitative Bestimmung des nach (28) entstandenen Wasserstoffs war nicht möglich (Versuch 19).

Man ersieht aus Tabelle 2, dass das Molverhältnis der Reaktionsprodukte SnCl_2 und Ph_2SnCl_2 bei der Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform stark von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Da dieses Verhältnis aber bei der Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei verschiedenen Reaktionstemperaturen stets konstant blieb ($\text{SnCl}_2 : \text{Ph}_2\text{SnCl}_2 = 1 : 1$), kann Triphenyl-stannan als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion nicht auftreten. Die Zinn-Zinn-Bindung in Hexaphenyl-distannan ist also gegen Chlorwasserstoff stabil.

Damit ist gezeigt, dass die Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff nicht nach dem Mechanismus a) ablaufen kann, sondern dass nur noch der zweite hier diskutierte [†]) Mechanismus b) in Frage kommt.

C) Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C

Ziel dieser Umsetzung war es, zu untersuchen, ob die in Gleichung (27) als Zwischenprodukte formulierten teilchlorierten Distannane bei tiefer Reaktionstemperatur in Substanz gefasst werden können.

Die Umsetzung wurde in der Hochvakuum-Apparatur mit flüssigem Chlorwasserstoff durchgeführt. Die Umsetzungsprodukte waren je nach der Art der Reaktionsführung ganz verschieden. Wurde so vorgegangen, dass der gesamte

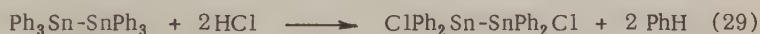
[†]) s. Fussnote S. 19

in die Reaktion eingesetzte Chlorwasserstoff (etwa 8 Mol HCl pro Mol $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$) zum Hexaphenyl-distannan hinzukondensiert wurde, so trat nach dem Auftauen der Mischung auf -100°C heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. Die Reaktionsprodukte waren im wesentlichen die gleichen, wie bei der Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform (B, III, 1, a); Neben wenig nicht umgesetztem Hexaphenyl-distannan wurden hauptsächlich Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid isoliert, die gemäss



und unter dem Einfluss der Reaktionswärme entstanden waren (Versuch 20).

Um die Reaktion zu mildern, wurde nunmehr die auf -100°C abgekühlte Falle mit Hexaphenyl-distannan mit einem HCl-Vorratsgefäss verbunden, so dass der Chlorwasserstoff langsam zum Hexaphenyl-distannan zukondensierte. Unter diesen Bedingungen betrug der Verbrauch an Chlorwasserstoff annähernd 2 Mol HCl pro Mol $\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$. Neben der berechneten Menge Benzol, unverändertem Hexaphenyl-distannan und geringen Mengen Zinn(II)-chlorid konnte eine in Äther lösliche, reduzierende Substanz gewonnen werden, der nach der Zinn- und Chloranalyse die Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{Ph}_4\text{Sn}_2$ zugeschrieben werden musste (Versuch 21). Das Produkt war jedoch nicht kristallin, sondern von schmieriger Konsistenz, so dass es sich hier wohl kaum um reines Dichlor-tetraphenyl-distannan gemäss



handeln konnte. Man muss annehmen, dass die Verbindung noch durch andere teilchlorierte Distannane verunreinigt war, von denen sie nicht abgetrennt werden konnte.

Wenn auch keine reinen Verbindungen isoliert wurden, so ergab sich aus dem Versuch doch eindeutig, dass teilchlorierte Distannane im Reaktionsgemisch vorhanden waren. Damit ist erneut gezeigt, dass die Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff nach dem Mechanismus b) abläuft.

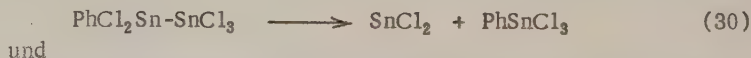
c) Schlussfolgerungen für die weiteren Versuche zur Darstellung eines Hexachlor-distannans

Die Reaktion von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff hatte zwar nicht zu Hexachlor-distannan geführt, doch konnten aus dem Mechanismus dieser Reaktion zwei Schlussfolgerungen gezogen werden, die für die weiteren Versuche zur Darstellung von Hexachlor-distannan von Wichtigkeit waren:

1. Die Zinn-Zinn-Bindung in Hexaphenyl-distannan ist gegenüber Chlorwasserstoff resistent. Dies ist nicht verwunderlich, denn die Zinn-Zinn-Bindung in Hexaphenyl-distannan wird ja auch von Eisessig nicht angegriffen: Bei der Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Eisessig entstand in quantitativer Ausbeute Hexaacetato-distannan (B, II). Es darf daher schon an dieser Stelle der Schluss gezogen werden, dass die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen des hier in Frage kommenden Typs (nämlich mit elektronensaugenden Liganden, vgl. B, IV, 2) ganz allgemein gegen Säuren stabil ist. Eine dritte Reaktion, die auch die Richtigkeit dieser Gesetzmässigkeit erweist, ist die Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther zu Tetrachlor-diacetato-distannan, die später (B, III, 2) beschrieben wird.

Es konnte daher auch bei den weiteren Versuchen zur Darstellung eines Hexachlor-distannans Chlorwasserstoff als Mittel zur Einführung von Chlor verwendet werden. Eine Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung durch die Säure war nicht zu befürchten. Trat trotzdem eine Spaltung ein, so war sie auf thermische Instabilität der vorgelagerten Zwischenprodukte (z.B. Tetrachlor-diphenyl-distannan s. Gleichung (27)) zurückzuführen.

2. Aus dem Mechanismus der Reaktion von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff musste der Schluss gezogen werden, dass die Beständigkeit der als Zwischenprodukte auftretenden teilchlorierten Distannane umso kleiner wird, je chlorreicher sie sind. Tetrachlor-diphenyl-distannan ist schon so instabil, dass es bereits bei 0°C innerhalb von 10 Minuten quantitativ in SnCl_2 und Ph_2SnCl_2 zerfällt. Extrapoliert man auf die noch chlorreicheren Verbindungen Pentachlor-monophenyl-distannan und Hexachlor-distannan, so muss gefolgert werden, dass diese Distannane erst recht instabil sein werden. Man muss erwarten, dass sie nach



unter Disproportionierung des in den Distannanen mit der Oxydationsstufe +3 vorliegenden Zinns in Verbindungen mit Zinn der Oxydationsstufen +2 und +4 zerfallen. Hexachlor-distannan kann also, wenn überhaupt, dann nur bei tiefen Temperaturen gefasst werden, bei denen die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion (31) verschwindend klein ist.

Hexaphenyl-distannan reagiert aber mit Chlorwasserstoff bei tiefen Temperaturen (-100°C.) nicht unter quantitativer Abspaltung aller Phenylgruppen (s. S. 21, Versuche 20 und 21). Dies ist bei der hohen Bindungsfestigkeit der Zinn-Kohlenstoff-Bindung auch nicht anders zu erwarten. Es konnte jedoch damit

gerechnet werden, dass die Zinn-Acetat-Bindung von Chlorwasserstoff wesentlich leichter solvolysiert wird als die Zinn-Phenyl-Bindung, so dass hier auch schon bei tiefer Temperatur eine quantitative Substitution der Acetatreste durch Chlor erwartet werden durfte. Die Darstellung von Hexachlor-distannan wurde daher im folgenden durch Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff bei tiefen Temperaturen (-100°C) versucht. Hexachlor-distannan sollte dabei nach der Gleichung



entstehen.

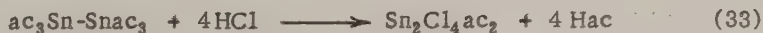
2. Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff

a.) Reaktion von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther

α) Darstellung von Tetrachlor-diacetato-distannan

Zu einer Aufschlammung von Hexaacetato-distannan in Äther trat bei -100°C eine gemessene Menge gasförmiger Chlorwasserstoff, und zwar ein Überschuss gemäss Gleichung (32), hinzu. Der Chlorwasserstoff wurde von der ätherischen Suspension vollständig absorbiert. Nach etwa 2stündiger Reaktionszeit hatte sich die ursprünglich in feinsten Verteilung im Äther vorliegende Festsubstanz zu grossen Aggregaten zusammengeballt (verkittet durch den bei der Reaktion entstandenen Eisessig), die am Boden des Reaktionsgefässes festgebacken waren. Die überstehende klare Ätherlösung, die den überschüssigen Chlorwasserstoff enthielt, konnte daher leicht abdekantiert werden. Nach 2maligem Nachspülen mit Äther war das feste Reaktionsprodukt frei von Chlorwasserstoff. Während aller dieser Operationen wurde die Temperatur stets bei -100°C gehalten. Feuchtigkeit und Luftsauerstoff wurden streng ferngehalten.

Die quantitative Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Ätherlösung ergab, dass nicht, wie nach (32) erwartet, 6 Mol, sondern nur 4 Mol HCl pro Mol $\text{ac}_3\text{Sn-Snac}_3$ verbraucht worden war. Die Reaktion war demnach nach der Gleichung



verlaufen (Versuch 22).

Auf das bei -100°C feste, weisse Reaktionsprodukt, das gemäss Gleichung (33) ein Gemisch von Eisessig und einer Substanz der Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$ sein sollte, wurde erneut Äther aufkondensiert. Die Mischung stand 2 Tage bei

-78°C. Es war dann eine klare Lösung entstanden, in der nur wenige Flocken Ungelöstes vorhanden waren (vgl. hierzu unten). Die Ätherlösung wurde nach der Filtration der fraktionierten Destillation im HV unterworfen. Der Äther ging bei -60°C über. Die Reaktionsmischung wurde mit abnehmendem Äthergehalt immer zähflüssiger, bis schliesslich, als schon fast aller Äther abdestilliert war, eine sirupöse, klare Flüssigkeit entstanden war, aus der sich bei weiterem Ätherentzug plötzlich ein weisser Festkörper ausschied. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$ in Äther nicht einfach physikalisch gelöst war, sondern dass Ätheratbildung eingetreten war. Aus einer rein physikalischen Lösung scheidet sich ja der gelöste Stoff beim Abdampfen des Lösungsmittels kontinuierlich aus. Ein definiertes Ätherat konnte nicht gefasst werden.

Nachdem aller Äther abdestilliert war, wurde auf Z.T. aufgetaut. Der gemäss Gleichung (33) entstandene Eisessig destillierte in eine gewogene Falle und konnte ausgewogen werden. Pro Mol eingesetztes Hexaacetato-distannan wurden, wie erwartet, 4 Mol Eisessig isoliert.

Die Analyse des festen, weissen Rückstandes ergab die Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$. Die Ausbeute betrug rund 80% gemäss Gleichung (33). Das Defizit von 20% kommt daher, dass beim Abdekantieren der chlorwasserstoff-haltigen Ätherlösungen stets kleinere Mengen von Festsubstanz mitgerissen wurden. Da überschüssiges Hexaacetato-distannan und eventuell bei der Reaktion gebildetes Zinn (II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid in Äther schwerlöslich sind, konnte auf dem beschriebenen Wege ein sehr reines $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$ gewonnen werden (Versuch 23).

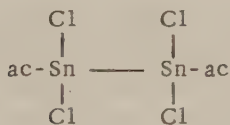
β) Eigenschaften von Tetrachlor-diacetato-distannan

Die neue Substanz $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$ (Tetrachlor-diacetato-distannan, s. B, III, 2, a und B, IV, 1, a) stellte ein bei Z.T. stabiles, weisses Pulver dar, das an feuchter Luft hydrolysierte (Geruch nach Essigsäure). Das Produkt war in Wasser und Alkohol unter Zersetzung (Solvolyse) leicht löslich. Die Lösungen entfärbten Jodlösung. In Chloroform war die Substanz mässig, in Benzol schwer, in Petroläther praktisch nicht löslich. In Äther löste sich die Verbindung zunächst nicht - sie fiel bei der Darstellung als in Äther schwerlösliche Substanz an s.o. - ging jedoch bei längerem Stehen mit Äther (2 Tage bei -78°) in Lösung. Dies muss so gedeutet werden, dass die Substanz $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$ selbst in Äther nicht löslich ist, dass sich aber bei längerem Stehen in einer langsamen Reaktion ein in Äther leicht lösliches Ätherat, z.B. $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, bildet. Beim Abdampfen des Äthers geht das Ätherat wieder in die ätherfreie, schwerlösliche Verbindung über. Vgl. hierzu auch B, IV, 1, a.

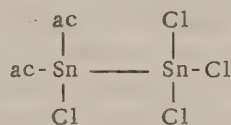
Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zersetzte sich die Substanz ab 140°C, wobei flüssige Produkte entstanden, die beim Abkühlen nicht mehr erstarrten.

g) Zur Struktur von Tetrachlor-diacetato-distannan

Die physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindung zeigen eindeutig, dass es sich hierbei weder um ein äquimolekulares Gemisch von Zinn-diacetat und Zinn-tetrachlorid (SnCl_4 ist flüssig, die neue Verbindung dagegen fest) noch von Zinn-dichlorid und Dichlor-zinn-diacetat (SnCl_2 ist in Äther unlöslich, während die Verbindung aus Äther isoliert wurde) handeln kann. Auch das Vorliegen von komplexen Strukturen $\text{SnCl}_4 \cdot \text{Snac}_2$ oder $\text{ac}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{SnCl}_2$ ist unwahrscheinlich, da eine komplexe Anordnung ja beim Hexaacetato-distannan ausgeschlossen werden konnte (B, II, 2). Die neue Verbindung muss demnach ein Tetrachlor-diacetato-distannan mit einer echten Zinn-Zinn-Bindung sein, wobei eine symmetrische (VI) und eine asymmetrische (VII) Struktur möglich ist:



VI



VII

Wie beim Hexaacetato-distannan wurde auch hier zur Strukturaufklärung die Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung mit Halogen herangezogen. Der Einfachheit halber wurde hier Chlor verwendet.

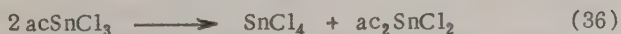
Beim Vorliegen der Struktur VI sollte gemäss



Trichlor-zinn-monoacetat entstehen, während nach Struktur VII Zinn(IV)-chlorid und Dichlor-zinn-diacetat gebildet werden müssten:



Das nach (35) zu erwartende Dichlor-zinn-diacetat wurde bereits aus Diphenyl-zinn-dichlorid und Eisessig als stabile, im HV sublimierbare Substanz dargestellt (A, II, 2, b). Trichlor-zinn-monoacetat ist jedoch bisher unbekannt. Es liess sich aus Phenyl-zinn-trichlorid und Eisessig nicht gewinnen, da es mit weiterem Eisessig zu Dichlor-zinn-diacetat und HCl reagierte (A, II, 2, c). Es kann daher nicht gesagt werden, ob Trichlor-zinn-monoacetat eine bei Z.T. stabile Substanz darstellt. Es ist denkbar, dass es gemäss



disproportioniert (vgl. die ähnlichen Reaktionen der gemischten Zinn-halogenide, A, I). Da eines der drei Chloratome im acSnCl_3 besonders beweglich ist, wie die Abspaltung eines Mols HCl mit Eisessig zeigt, muss die Möglichkeit einer Reaktion nach Gleichung (36) durchaus ins Auge gefasst werden. Für eine Disproportionierungs-Reaktion spricht auch die Tatsache, dass das Silicium-homologe acSiCl_3 in Silicium-tetrachlorid und Silicium-tetraacetat zerfällt³⁹⁾.

Aus der Reaktion von Tetrachlor-diacetato-distannan mit Chlor kann daher nur dann ein eindeutiger Schluss auf die Struktur der Verbindung gezogen werden, wenn gemäss Gleichung (34) Trichlor-zinn-monoacetat isoliert werden kann. Entsteht Dichlor-zinn-diacetat, so kann dies sowohl durch Reaktion nach Gleichung (35) (Struktur VII), als auch durch Umsetzung nach (34) (Struktur VI) mit anschliessender Disproportionierungs-Reaktion (36) erklärt werden.

Der Versuch wurde so durchgeführt, dass zu einer Aufschlämmung von Tetrachlor-diacetato-distannan in Tetrachlorkohlenstoff langsam eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zugetropft wurde. Der Verbrauch an Chlor betrug 1 Mol pro Mol eingesetztes Tetrachlor-diacetato-distannan. Neben Zinn(IV)-chlorid wurde Dichlor-zinn-diacetat in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert (Versuch 24).

Es kann daher auf Grund dieses Versuches zwischen den Strukturen VI und VII nicht unterschieden werden. Aus theoretischen Gründen sowie auf Grund des Infrarot-Spektrums der Verbindung (Näheres s. B, IV, 1, a) muss jedoch dem Tetrachlor-diacetato-distannan die symmetrische Struktur VI zugeschrieben werden.

Die nahezu quantitative Bildung von Tetrachlor-diacetato-distannan aus Hexaacetato-distannan und Chlorwasserstoff in Äther erweist erneut die Richtigkeit der schon früher formulierten Gesetzmässigkeit (B, III, 1, c), dass die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen mit elektronensaugenden Gruppen von Säuren nicht gespalten wird.

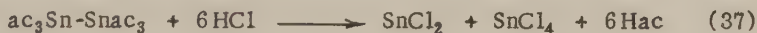
Aus der Tatsache, dass trotz eines Überschusses an Chlorwasserstoff nur 4 Acetatgruppen abgespalten werden, muss gefolgert werden, dass die beiden im Molekül verbleibenden Acetatreste besonders fest gebunden sind, so dass sie unter milden Bedingungen (HCl in Äther) nicht angegriffen werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird in Kapitel B, IV, 1, a gegeben.

b.) Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff

In der Absicht, alle 6 Acetatgruppen abzuspalten, wurde Hexaacetato-distannan nunmehr ohne Lösungsmittel mit einem Überschuss von flüssigem Chlorwasserstoff umgesetzt. Die Reaktionstemperatur war -100°C , die Reaktionszeit betrug 1-2 Stunden. Der überschüssige Chlorwasserstoff wurde bei -100°C abdestilliert und gasvolumetrisch zurückbestimmt. Es zeigte sich, dass unter diesen

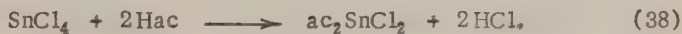
Bedingungen alle 6 Acetatgruppen des Hexaacetato-distannans durch Chlor substituiert wurden. Der Chlorwasserstoffverbrauch war jedoch stets etwas grösser als der erwartete Betrag von 6 Mol HCl pro Mol $\text{ac}_3\text{Sn-Snac}_3$. Er betrug bei mehreren Versuchen zwischen 6 und 7 Mol HCl pro Mol eingesetztes Hexaacetato-distannan (Versuche 25 und 26). Der Mehrverbrauch ist auf Komplexbildung mit der entstandenen Zinn-Chlor-Verbindung zurückzuführen. Wegen der grossen Mengen Eisessig, die bei der Reaktion entstanden und die die Zinn-Verbindung umhüllten, konnte die Bildung eines definierten Komplexes (z.B. $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HCl}$, vgl. B, III, 3, b) hier nicht beobachtet werden.

Beim langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung konnte zunächst bei -50°C der komplex gebundene Chlorwasserstoff abdestilliert werden. Nach vollständigem Auftauen auf Z.T. wurden Zinn(II)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid und Eisessig isoliert. Die Reaktion war also, wenn man von dem komplex gebundenen Chlorwasserstoff absieht, nach der Bruttogleichung



abgelaufen.

Zinn(II)-chlorid wurde quantitativ gemäss (37) gewonnen. Demgegenüber waren die Ausbeuten an Zinn(IV)-chlorid und Eisessig zu niedrig. Statt 6 Mol Eisessig pro Mol eingesetztes Hexaacetato-distannan wurden lediglich 5 Mol, statt 1 Mol Zinn(IV)-chlorid nur 0.5 Mol isoliert. Da sich die Defizite an Eisessig und Zinn(IV)-chlorid wie 2:1 verhielten, wurde vermutet, dass sich in einer Nebenreaktion aus beiden Reaktionspartnern Dichlor-zinn-diacetat gebildet hatte:

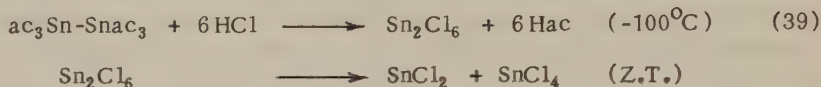


Die Reaktion nach (38), die erst bei höherer Temperatur ($> 0^\circ\text{C}$) abläuft, ist schon in der Literatur beschrieben ⁴⁰).

Dichlor-zinn-diacetat konnte auch wirklich durch Sublimation in der aus den Eisessig- und Zinn(IV)-chlorid-Defiziten berechneten Ausbeute isoliert werden. Der gemäss (38) bei Z.T. entstandene Chlorwasserstoff wurde ebenfalls, wie berechnet, bestimmt (Versuche 27 und 28).

Die Reaktion von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff hatte also nicht zu einem bei Z.T. stabilen Hexachlor-distannan geführt. Dies war nach den Überlegungen des Kapitels B, III, 1, c auch nicht anders zu erwarten. Es musste jedoch noch die Frage geklärt werden, ob auch schon bei -100°C ein Gemisch von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid vorhanden war, oder ob bei der tiefen Temperatur Hexachlor-distannan ($\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$) oder ein Zinn-chlorid mit

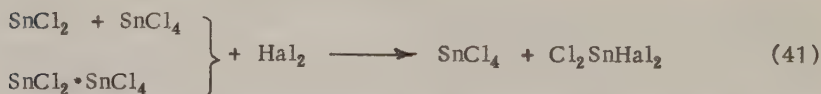
komplexem Aufbau ($\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnCl}_2$) vorlag, das erst beim Erwärmen in Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid zerfallen war:



Die Formel " Sn_2Cl_6 " soll hier und im folgenden lediglich die Bruttozusammensetzung des bei -100°C vorliegenden Reaktionsproduktes kennzeichnen und keine Aussage über die Struktur (Gemisch SnCl_2 und SnCl_4 , $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ oder $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnCl}_2$ s. B, III, 3, b) machen.

Um die Frage nach der Natur von Sn_2Cl_6 beantworten zu können, sind zwei verschiedene Arbeitsgänge nötig, die beide bei tiefen Temperaturen (möglichst -100°C) durchgeführt werden müssen:

1. Das gemäss Gleichung (39) im Gemisch mit sehr viel Eisessig vorliegende Sn_2Cl_6 muss in möglichst reiner Form gewonnen werden. Die Entfernung des Eisessigs ist nur durch Extraktion mit einem Lösungsmittel möglich, wobei die Reinigungsoperation durch die bei -100°C jedenfalls sehr geringe Löslichkeit erschwert wird.
2. Wenn ein reines Produkt vorliegt, muss versucht werden, die Struktur von Sn_2Cl_6 mit Hilfe chemischer Reaktionen aufzuklären. Dabei ist darauf zu achten, dass diese Reaktionen einerseits bei der tiefen Temperatur mit genügend grossen Geschwindigkeiten ablaufen müssen und dass andererseits auch wirklich zwischen den verschiedenen Strukturmöglichkeiten von Sn_2Cl_6 unterschieden werden kann. So ist z.B. die zur Strukturbestimmung von Distannanen bisher herangezogene Reaktion mit Halogen hier nicht anwendbar, da die nach



(Hal = Br oder J)

zu erwartenden gemischten Zinn-halogenide nicht beständig sind (s. A, I).

Im vorliegenden Falle machte das Problem der Reinigung besondere Schwierigkeiten, da 1 "Mol" Sn_2Cl_6 ja mit 6 Mol Eisessig verunreinigt war. Es erschien aussichtslos, so grosse Eisessigmengen durch Extraktion zu entfernen. Da die Möglichkeit bestand, auf direktem Wege (s.u.) ein wesentlich reineres Sn_2Cl_6 herzustellen, wurde das Problem der Strukturbestimmung hier nicht weiter verfolgt.

3. Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit Chlorwasserstoff und zur Kenntnis von Hexachlor-distannan

a.) Darstellung und Reinigung von Hexachlor-distannan

Im folgenden wurde versucht, die im vorstehenden Kapitel beschriebene Substitution aller Acetatgruppen in Hexaacetato-distannan mittels Chlorwasserstoff in zwei Stufen durchzuführen: Zunächst wurde durch Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther Tetrachlor-diacetato-distannan dargestellt (B, III, 2, a), das dann erst in der zweiten Stufe mit flüssigem Chlorwasserstoff umgesetzt wurde. Dabei sollte nach



das schon oben (Gleichung 39) beschriebene Sn_2Cl_6 entstehen, jedoch in wesentlich reinerer Form, da es nach (42) nur noch mit 2 Mol Eisessig pro Mol Sn_2Cl_6 verunreinigt ist.

Auf Tetrachlor-diacetato-distannan wurde ein grosser Überschuss an Chlorwasserstoff aufkondensiert und die Reaktionsmischung auf -100°C erwärmt. Nach einer gewissen Reaktionszeit wurde der überschüssige Chlorwasserstoff bei -100°C abdestilliert und gasvolumetrisch zurückbestimmt.

Es zeigte sich, dass der Chlorwasserstoffverbrauch stark von der Reaktionszeit abhing. Bei kurzer Reaktionsdauer (wenige Minuten) wurden gerade 2 Mol HCl pro Mol Tetrachlor-diacetato-distannan gemäss Gleichung (42) verbraucht. Bei längerer Reaktionszeit war der Chlorwasserstoffverbrauch grösser, wobei offensichtlich Komplexe $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot x\text{HCl}$ gebildet wurden (Versuche 29-31). Da der Komplex $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ nach



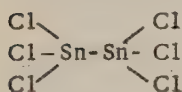
am leichtesten und am besten reproduzierbar dargestellt werden konnte (Reaktionszeit $1\frac{1}{2}$ - 2 Stunden), wurde ein Produkt dieser Zusammensetzung bei weiteren Untersuchungen zumeist verwendet. Näheres zur Komplexbildung s. B, III, 3, b.

Der erste Schritt zur Strukturaufklärung von Sn_2Cl_6 , die Reinigung, gelang durch mehrfache Extraktion des nach (43) dargestellten festen, weissen Reaktionsproduktes mit Äther bei -78°C . Die durch Abdekantieren vom festen Reaktionsprodukt getrennten Ätherauszüge wurden der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei der nach (43) zu erwartende Eisessig in einer Ausbeute von etwa 80% isoliert werden konnte (Versuch 32).

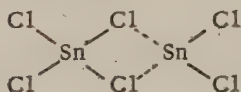
Der im Reaktionsgefäß verbliebene feste weisse Rückstand musste nach der Stoffbilanz (Verbrauch HCl, Menge des isolierten Eisessigs) die Bruttozusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ haben.

b.) Strukturbeweis für Hexachlor-distannan

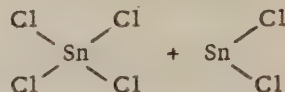
Wie beim Hexaacetato-distannan (vgl. S. 15) und beim Tetrachlor-diacetato-distannan sind auch bei dem im vorstehenden dargestellten Sn_2Cl_6 ^{*)} mehrere Strukturen denkbar, nämlich die Distannanstruktur VIII, die Komplexstruktur IX und das äquimolekulare Gemisch X:



VIII



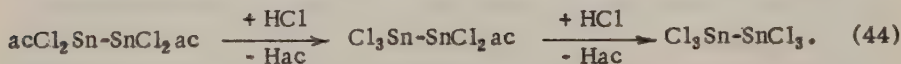
IX



X

Die Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten gelang in folgender Weise:

1. Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen mit elektronensaugenden Liganden von Säuren nicht gespalten wird (B, III, 1, c). Die Reaktion von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff muss daher über Hexachlor-distannan als Zwischenprodukt formuliert werden:



Dass dieses Produkt so instabil ist, dass es schon bei -100°C unter Disproportionierung zerfällt, ist zwar möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich.

2. Die Komplexbildung von Sn_2Cl_6 mit flüssigem HCl wurde näher untersucht. Im einzelnen zeigte sich, dass man bei der Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff drei Reaktionsschritte unterscheiden kann:

Die Substitution der Acetatgruppen durch HCl erfolgt in einer praktisch momentan ablaufenden Reaktion. Lässt man HCl auf Tetrachlor-diacetato-distannan nur wenige Minuten einwirken, so werden 2 Mol HCl pro Mol $\text{acCl}_2\text{Sn}-\text{SnCl}_2\text{ac}$ verbraucht (Gleichung 42). Komplexbildung tritt in dieser ersten Reaktionsphase praktisch noch nicht ein (Versuch 29).

^{*)} Da der bei längerer Reaktionszeit komplex angelagerte Chlorwasserstoff die Struktur nicht ändert, wird er bei diesen allgemeinen Überlegungen nicht berücksichtigt.

Bei längerer Einwirkung von flüssigem Chlorwasserstoff auf Tetrachlor-diacetato-distannan oder auf gemäss (42) schon gebildetes Sn_2Cl_6 werden in einer mässig schnellen Reaktion pro Mol Sn_2Cl_6 2 Mole HCl zu $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ angelagert. Geht man von Tetrachlor-diacetato-distannan aus, so beträgt der Gesamtverbrauch an HCl 4 Mole pro Mol Ausgangssubstanz (Gleichung 43, Versuch 30).

Bei noch längerer Reaktionszeit werden in einer langsamen Reaktion weitere kleinere Chlorwasserstoffmengen angelagert, vermutlich bis zu einer Grenze von 4 Mol HCl pro Mol Sn_2Cl_6 . Die Reaktion ist jedoch so langsam, dass diese Grenzzusammensetzung auch bei vielstündiger Umsetzungsdauer nicht erreicht wurde (Versuch 31).

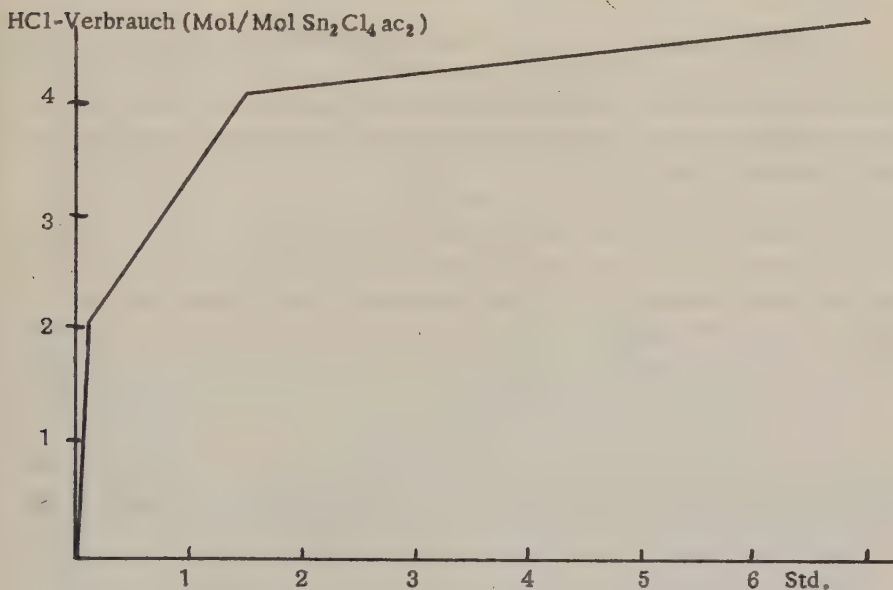


Abbildung 1

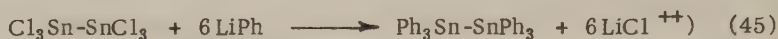
Die zeitliche Abhängigkeit des Chlorwasserstoffverbrauchs bei der Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem HCl

Nun bilden aber weder Zinn(II)-chlorid (Versuch 33) noch Zinn(IV)-chlorid (Versuch 34) noch ein äquimolekulares Gemisch von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid (Versuch 35) Komplexe mit flüssigem Chlorwasserstoff. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass ein grosser Überschuss an flüssigem Chlor-

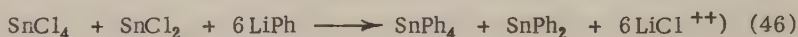
wasserstoff 2 Stunden bei -100°C auf die Zinn-chloride einwirkte. Der gesamte eingesetzte Chlorwasserstoff konnte bei -100°C wieder abdestilliert werden ^{†)}).

Das vorliegende Produkt Sn_2Cl_6 kann daher kein äquimolekulares Gemisch von SnCl_2 und SnCl_4 (Struktur X) sein. Es kommen nur noch die Strukturen VIII und IX in Frage, wobei nach den Überlegungen des vorstehenden Abschnitts über den Reaktionsmechanismus die Struktur VIII vorgezogen werden muss.

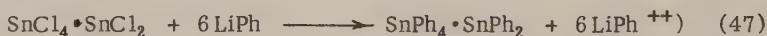
3. Ein Produkt der Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$, das, wie oben (Versuch 32, S. 29) beschrieben, durch Ätherextraktion von Eisessig befreit worden war, wurde bei -78°C mit einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl umgesetzt. Im Falle des Vorliegens von Hexachlor-distannan (Struktur VIII) war nach



die Bildung von Hexaphenyl-distannan zu erwarten, während aus einem äquimolekularen Gemisch von SnCl_2 und SnCl_4 (Struktur X) Zinn-diphenyl und Zinn-tetraphenyl entstehen müssten;



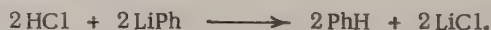
Liegt die Komplexstruktur IX vor, sollte, wenn man nur die Substitution der Chloratome durch Phenylgruppen betrachtet, gemäss



eine komplex aufgebaute Verbindung $\text{Ph}_4\text{Sn} \cdot \text{Ph}_2\text{Sn}$ entstehen. Ob ein solches Produkt stabil ist, ob es in Zinn-tetraphenyl und Zinn-diphenyl zerfällt oder ob es

^{†)} Dass SnCl_4 und SnCl_2 trotz ihrer Neigung zur Komplexbildung mit flüssigem Chlorwasserstoff nicht reagieren, kann mit T.C. WADDINGTON und F. KLAUBERG ⁴¹⁾ sowie mit D. McINTOSH und E.H. ARCHIBALD ⁴²⁾ dadurch erklärt werden, dass die beiden Zinn-chloride in flüssigem HCl praktisch unlöslich sind. Da Hexachlor-distannan Komplexe bildet, muss angenommen werden, dass diese Verbindung in flüssigem HCl zumindest etwas löslich ist.

⁺⁺⁾ Der komplex gebundene Chlorwasserstoff, der in den Gleichungen (45) bis (47) der Übersichtlichkeit halber unberücksichtigt bleibt, reagiert mit Lithium-phenyl nach



Um eine vollständige Zersetzung des Chlorwasserstoffs nach dieser Gleichung zu gewährleisten, wurde mit einem Überschuss an LiPh gearbeitet.

unter Umlagerung in Hexaphenyl-distannan übergeht, kann nicht gesagt werden. Die Umsetzung mit Lithium-phenyl gestattet daher nur eine Entscheidung zwischen den Strukturen VIII oder IX einerseits und X oder IX andererseits.

Der Versuch ergab, dass Hexaphenyl-distannan entstanden war, jedoch nicht quantitativ im Sinne von Gleichung (45). Es war ausserdem noch Zinn-tetraphenyl und Zinn-diphenyl gebildet worden. Dies muss darauf zurückgeführt werden, dass die Zinn-Zinn-Bindung in Hexachlor-distannan zwar gegen Säuren stabil ist, aber unter dem katalytischen Einfluss von starken Basen wie Lithium-phenyl gespalten wird. Die Spaltprodukte Zinn-tetrachlorid und Zinn-dichlorid reagieren dann gemäss (46) zu Zinn-tetraphenyl und Zinn-diphenyl weiter. Näheres zur Spaltungsreaktion s. Kapitel B, IV, 2.

Da die Reaktionsprodukte Hexaphenyl-distannan, Zinn-tetraphenyl und Zinn-diphenyl nur ausserordentlich schwer voneinander getrennt werden können, war eine quantitative Aufarbeitung nicht möglich. Nach mehrfachem Umkristallisieren des Reaktionsgemisches wurden rein weisse Kristalle erhalten, die frei von Zinn-diphenyl waren (diese Verbindung ist intensiv gelb gefärbt) und auf Grund des Schmelzpunktes, der Zinnanalyse und der Reduktionswirkung als Hexaphenyl-distannan identifiziert wurden. Das so erhaltene Hexaphenyl-distannan war jedoch nicht rein, sondern enthielt noch Beimengungen von Zinn-tetraphenyl. Da Hexaphenyl-distannan und Zinn-tetraphenyl in allen Lösungsmitteln praktisch gleiche Löslichkeiten haben, war eine weitere Reinigung nicht möglich. Trotz der auftretenden Schwierigkeiten (Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung durch Lithium-phenyl, schwierige Trennung der Reaktionsprodukte) war jedoch der Nachweis für die Bildung von Hexaphenyl-distannan eindeutig (Versuch 36).

Um sicher zu sein, dass Hexaphenyl-distannan unter den hier gewählten Bedingungen nicht auch aus einem äquimolekularen Gemisch von Zinn-dichlorid und Zinn-tetrachlorid entstehen kann, wurde das bei -100°C dargestellte und gereinigte $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ zunächst auf Z.T. aufgetaut, wobei Zerfall in SnCl_2 und SnCl_4 eintrat, und nach dem Abkühlen auf -100°C wie oben mit Lithium-phenyl umgesetzt. Nach Abtrennen des gebildeten Zinn-diphenyls wurde schon nach einmaligem Umkristallisieren reines Zinn-tetraphenyl isoliert (Versuch 37). Hexaphenyl-distannan, das von Zinn-tetraphenyl ja durch Umkristallisieren praktisch nicht getrennt werden kann, war also nicht entstanden.

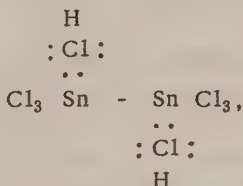
Alle drei hier zur Strukturbestimmung herangezogenen Untersuchungen zeigen eindeutig, dass das aus Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff erhaltene Produkt der Zusammensetzung Sn_2Cl_6^+ kein äquimolekulares Gemisch von Zinn-dichlorid und Zinn-tetrachlorid (Struktur X) sein kann. Eine exakte Unterscheidung zwischen den Strukturen VIII und IX ist jedoch nicht möglich.

⁺) s. Fussnote S. 30.

Trotzdem kann gesagt werden, dass die vorliegenden Versuchsergebnisse mit Hilfe der Distannanstruktur VIII einfacher und zwangloser gedeutet werden können als mit der Komplexstruktur IX:

zu 1. Aus dem Reaktionsmechanismus (Gleichung 44) ergibt sich, dass bei der Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff zunächst Hexachlor-distannan gebildet wird. Man kann zwar annehmen, dass sich die Distannanstruktur nachträglich in die Komplexstruktur umwandelt, eine solche Annahme ist jedoch zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse nicht notwendig.

zu 2. Während das Addukt $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ im Falle der Distannanstruktur durchaus symmetrisch aufgebaut ist



lässt sich ein ähnlich einfacher Aufbau mit Hilfe der Komplexstruktur nicht konstruieren.

zu 3. Die Bildung von Hexaphenyl-distannan aus Sn_2Cl_6 und Lithium-phenyl lässt sich viel zwangloser mit Hilfe der Distannanstruktur deuten (Gleichung 45) als mit der Komplexstruktur (Gleichung 47 mit anschliessender Umlagerung $\text{Ph}_4\text{Sn} \cdot \text{SnPh}_2 \rightarrow \text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$).

Da weitere experimentelle Möglichkeiten zur Unterscheidung der Strukturen VIII und IX nicht zur Verfügung zu stehen scheinen, da fernerhin für Hexaacetato-distannan die komplexe Anordnung exakt ausgeschlossen werden konnte ⁺) (s. Kapitel B, II, 2) und da bei den homologen Verbindungen Si_2Cl_6 und Ge_2Cl_6 bisher kein komplexer Aufbau nachgewiesen wurde, muss das hier dargestellte Produkt Sn_2Cl_6 als Hexachlor-distannan mit einer Zinn-Zinn-Bindung gemäss Struktur VIII formuliert werden. Es soll jedoch betont werden, dass die Entscheidung zwischen den Strukturen VIII und IX zugunsten von VIII lediglich aus Analogiegründen sowie aus Gründen des Prinzips der Einfachheit erfolgte.

⁺) Wegen seiner besonderen Struktur kann Hexaacetato-distannan allerdings nicht ohne weiteres zum Vergleich herangezogen werden, vgl. Kapitel B, IV, 1, a.

c.) Eigenschaften von Hexachlor-distannan

Die Eigenschaften von Hexachlor-distannan, die zum Teil schon erwähnt wurden, sollen hier kurz zusammengestellt werden:

1. Hexachlor-distannan ist bis -78°C stabil. Bei höheren Temperaturen zersetzt es sich unter Disproportionierung in Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid. Die genaue Zersetzungstemperatur kann nicht angegeben werden.
2. Um wenigstens einen Anhaltspunkt über die Zerfallstemperatur von Hexachlor-distannan zu erhalten, wurde das Addukt $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ von -100°C an langsam erwärmt und die HCl-Zersetzungsdrucke bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es ergab sich folgendes Bild (Versuch 38):

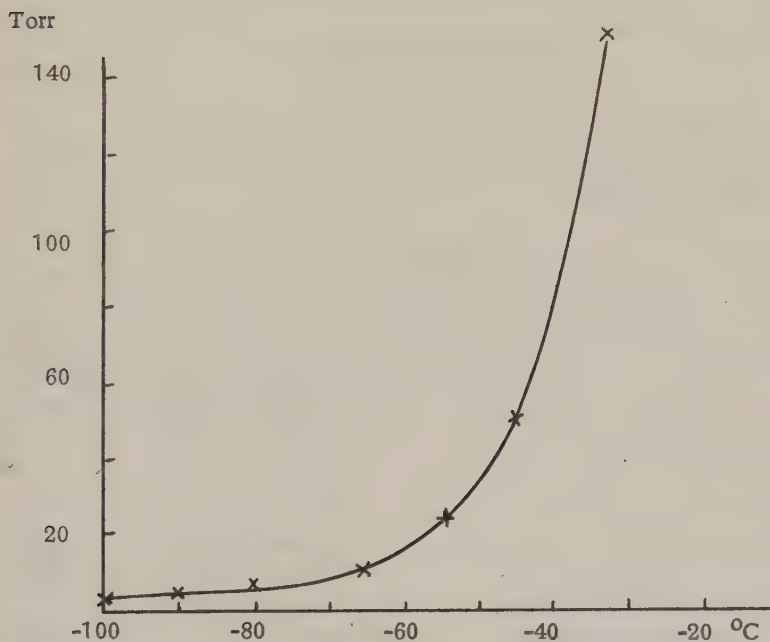


Abbildung 2

HCl-Zersetzungsdrucke von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ bei verschiedenen Temperaturen

Da die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam war, geben die eingezeichneten Drucke, die sich innerhalb von 30-60 Minuten einstellten, nicht die wahren Zersetzungsdrucke wieder. Im vorliegenden Falle genügen jedoch relative Werte.

Man erkennt, dass der Komplex auch schon bei tiefen Temperaturen gewisse Zersetzungsdrucke hat, die jedoch sehr klein sind und sich sehr langsam einstellen. Ab -55°C beginnt eine merkliche Zersetzung, die mit steigender Temperatur stark zunimmt. Da man annehmen muss, dass der Komplex $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{HCl}$ stabiler ist als die adduktfreie Verbindung (vgl. B, IV, 1, a), wird man überschlagsweise sagen dürfen, dass Hexachlor-distannan oberhalb -55°C wahrscheinlich nicht beständig sein wird, sondern schon bei dieser relativ niedrigen Temperatur in Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid zerfällt.

3. Die Komplexbildung von Hexachlor-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff und die Reaktion mit Lithium-phenyl wurden bereits ausführlich behandelt.

IV. Über die Stabilität anorganischer Distannane

1. Die thermische Stabilität

a.) Vergleich der bisher bekannten Distannane untereinander

Die Zersetzungstemperaturen der bisher dargestellten Distannane sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

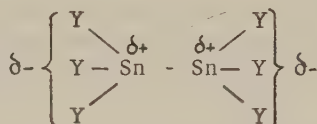
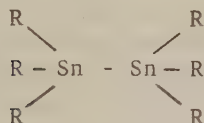
Zersetzungstemperaturen von Distannanen	
Distannan	Zersetzungstemperatur
$\text{R}_3\text{Sn}-\text{SnR}_3$	$> 250^{\circ}\text{C}$
$\text{ac}_3\text{Sn}-\text{Snac}_3$	$> 300^{\circ}\text{C}$
$\text{acCl}_2\text{Sn}-\text{SnCl}_2\text{ac}$	140°C
$\text{Cl}_3\text{Sn}-\text{SnCl}_3$	$< \text{Z.T.}$
$\text{H}_3\text{Sn}-\text{SnH}_3$	$< \text{Z.T.}$

Man erkennt, dass den sehr stabilen Distannanen $\text{R}_3\text{Sn}-\text{SnR}_3$, $\text{ac}_3\text{Sn}-\text{Snac}_3$ und $\text{acCl}_2\text{Sn}-\text{SnCl}_2\text{ac}$ die sehr unbeständigen Verbindungen $\text{Cl}_3\text{Sn}-\text{SnCl}_3$ und $\text{H}_3\text{Sn}-\text{SnH}_3$ gegenüberstehen. Ein Zusammenhang zwischen Stabilität und Chemismus ist nicht ohne weiteres ersichtlich.

Die Stabilitätsverhältnisse lassen sich jedoch in folgender Weise erklären:

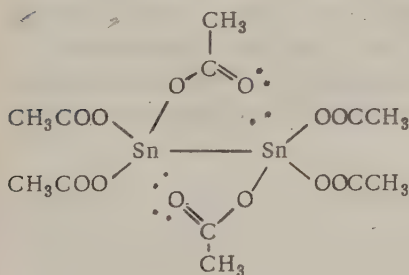
Da die Zinn-Kohlenstoff-Bindung nur wenig polar ist, wird ohne weiteres verständlich, dass die Hexaorganyl-distannane $\text{R}_3\text{Sn}-\text{SnR}_3$ stabile Verbindungen dar-

stellen. Ersetzt man jedoch die organischen Reste R durch elektronensaugende anorganische Gruppen Y (Y = H, Cl, ac u.s.w.), so wird die Sn-Y-Bindung stark polarisiert:



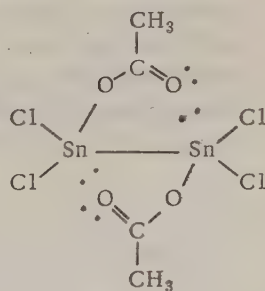
Von dem Elektronenzug von seiten der Liganden Y wird auch das bindende Elektronenpaar der Zinn-Zinn-Bindung betroffen und damit die Bindungsfestigkeit herabgesetzt. Man wird also allgemein sagen können, dass organische Distannane stabil, anorganische Distannane mit elektronensaugenden Gruppen jedoch instabil sein werden. (Anorganische Distannane mit elektronenliefernden Gruppen wie OR oder NR₂ sollten nach diesen Überlegungen sehr beständig sein. Es sind jedoch bisher keine derartigen Verbindungen bekannt.)

Die geringe thermische Stabilität von Distannan und Hexachlor-distannan wird durch die obigen Überlegungen zwanglos erklärt. Unverständlich bleibt jedoch die grosse Beständigkeit von Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan. Die "Anomalie" dieser beiden Verbindungen lässt sich aber leicht erklären, wenn man bedenkt, dass die Acetatreste Carbonylgruppen tragen, die mittels ihrer freien Elektronenpaare den Elektronenmangel am Zinn beseitigen und damit die Zinn-Zinn-Bindung stabilisieren können. Wie das Eingreifen der π -Elektronen der Carbonylgruppen in die d-Lücken der Zinnatome möglich ist, zeigen die folgenden Strukturen:



XI

Hexaacetato-distannan



XII

Tetrachlor-diacetato-distannan

Die Ausbildung der beiden Strukturen XI und XII wird noch dadurch begünstigt, dass die entstehenden Fünfringe eine hohe Stabilität haben dürften. ⁺⁾

⁺⁾ Fussnote S. 38

Die Ringstrukturen für Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan erklären nicht nur die überraschende Beständigkeit dieser Verbindungen. Auch die Reaktion von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther (Kapitel B, III, 2, a), die trotz eines Überschusses an Chlorwasserstoff nahezu quantitativ zu Tetrachlor-diacetato-distannan führte, findet mit Hilfe dieser Strukturen eine zwanglose Deutung: Die Reaktivität von Chlorwasserstoff in Äther reicht zwar aus, um die 4 einfach gebundenen Acetatgruppen von Hexaacetato-distannan abzuspalten, nicht jedoch, um auch die fester gebundenen ringförmigen Acetatreste zu substituieren. Diese können nur mit flüssigem Chlorwasserstoff abgespalten werden.

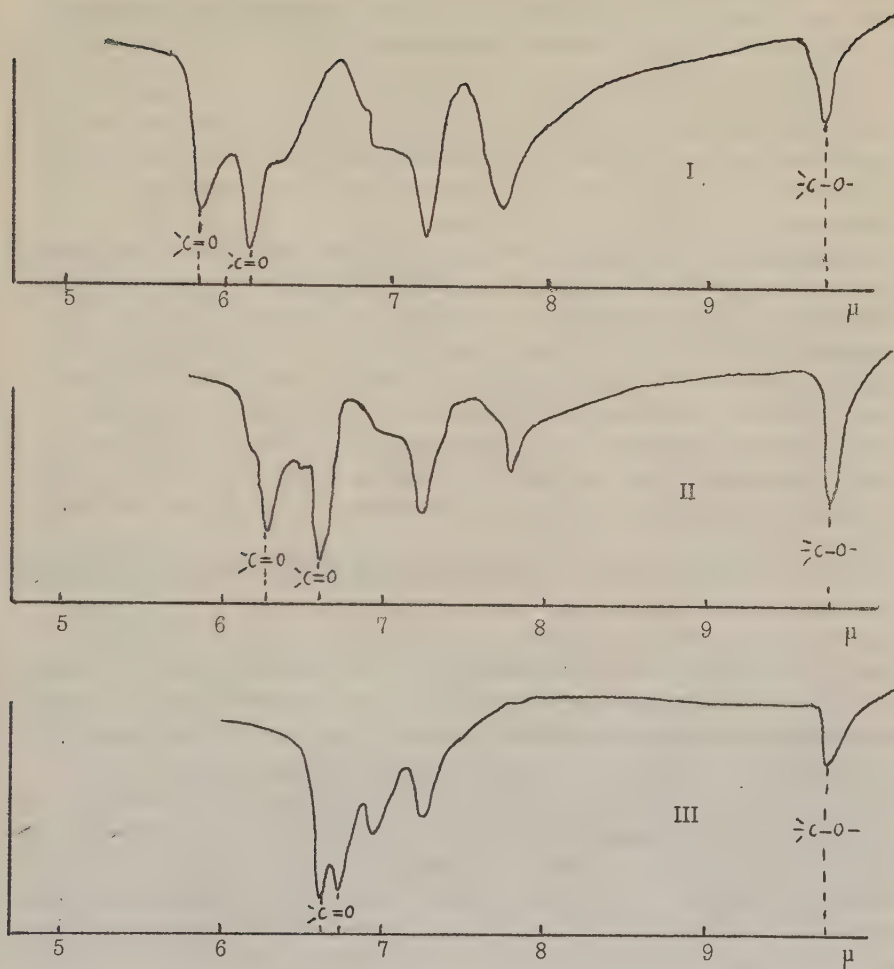
Schliesslich erweisen auch die Infrarot-Spektren das Vorliegen der Ringstrukturen XI und XII. Die Bindung des Carbonylsauerstoffs an das Zinnatom müsste sich in einer Verschiebung der Carbonylbanden nach längeren Wellenlängen hin äussern. Der Vergleich der Infrarot-Spektren von Zinn-tetraacetat, Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan zeigt, dass dies tatsächlich der Fall ist. Während alle übrigen Banden, z.B. die der C-O-Einfach-Bindung, in allen drei Spektren an der gleichen Stelle erscheinen, sind die Carbonylbanden bei Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan im Vergleich zum Zinn-tetraacetat nach längeren Wellenlängen verschoben.

Die beiden Carbonylbanden treten bei Zinn-tetraacetat bei 5.86 μ und 6.15 μ auf (C-O-Einfach-Bindung 9.77 μ), bei Hexaacetato-distannan bei 6.29 μ und 6.62 μ (C-O-Einfach-Bindung 9.77 μ), bei Tetrachlor-diacetato-distannan bei 6.63 μ und 6.73 μ (C-O-Einfach-Bindung 9.76 μ).

+) Es erscheint naheliegend, für das in Kapitel B, III, 1, b als Zwischenprodukt formulierte Tetrachlor-diphenyl-distannan $\text{Cl}_2\text{PhSn-SnPhCl}_2$ eine der Struktur XII analoge Ringstruktur anzunehmen. Der Zerfall von Tetrachlor-diphenyl-distannan in Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid, der ohne Annahme einer Ringstruktur nur mit einer Phenyl-Wanderung erklärt werden könnte, lässt sich so leicht deuten:



Da die Phenylbrücken instabiler sind als die Acetatbrücken, zerfällt Tetrachlor-diphenyl-distannan schon bei Zimmertemperatur.



I = Snac_4 ; II = Sn_2ac_6 ; III = $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$.

Abbildung 3

Infrarot-Spektren von Zinn-tetraacetat, Hexaacetato-distannan
und Tetrachlor-diacetato-distannan
(NaCl-Prisma, Nujol/Hostafilon)

Man erkennt, dass die Verschiebung beim Tetrachlor-diacetato-distannan ($6.63 - 5.86 = 0.77^+ \mu$) erheblich grösser ist als beim Hexaacetato-distannan ($6.29 - 5.86 = 0.42^+ \mu$). Dies hat zwei Ursachen:

1. Durch die stark elektronensaugenden Chloratome ist die Positivierung der Zinnatome beim Tetrachlor-diacetato-distannan stärker als beim Hexaacetato-distannan, also ist hier auch die Bindung des Carbonylsauerstoffs an das Zinn fester als dort. Dies äussert sich in der stärkeren Verschiebung der Carbonylbanden nach längeren Wellenlängen.
2. Beim Hexaacetato-distannan sollten eigentlich zwei Sorten von Carbonylbanden auftreten, nämlich unverschobene (normal gebundene Acetatgruppen) und verschobene (ringförmig gebundene Acetatgruppen). Es treten aber nur verschobene auf. Dies muss so gedeutet werden, dass alle 6 Acetatgruppen in gleicher Weise an der Ringbildung beteiligt sind, so dass Struktur XI nur eine von insgesamt 9 möglichen Strukturen darstellt. Da sich beim Hexaacetato-distannan 6 Acetatgruppen in die Ringbildung teilen, ist die Verschiebung der Carbonylbanden nach längeren Wellenlängen hier kleiner als beim Tetrachlordiacetato-distannan, wo nur 2 Acetatgruppen zur Ringbildung zur Verfügung stehen.

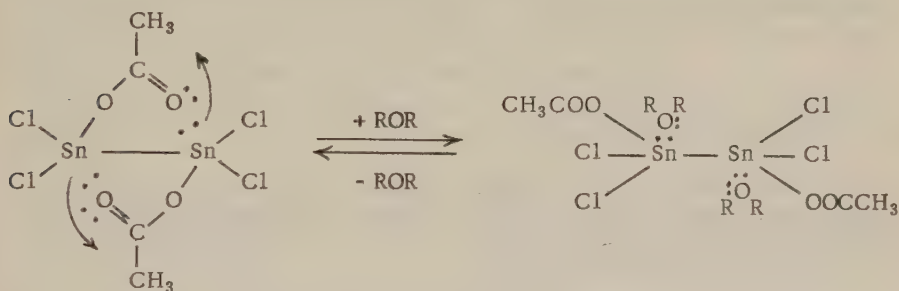
Durch die Möglichkeit zur Einbeziehung von 6 Acetatgruppen in die Ringstruktur wird auch die ungewöhnlich hohe Stabilität von Hexaacetato-distannan erklärt.

In Kapitel B, III, 2, a, war versucht worden, die Frage, ob Tetrachlor-diacetato-distannan symmetrisch (Struktur VI, S. 25) oder unsymmetrisch (VII) aufgebaut ist, durch Umsetzung mit Chlor zu klären. Es konnte jedoch kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Die vorstehenden Überlegungen zeigen, dass sich die Eigenschaften dieser Verbindung (Stabilität, Darstellung aus Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther) sehr einfach über die symmetrische Struktur erklären lassen. Eine ähnlich zwanglose Deutung ist mit Hilfe der unsymmetrischen Struktur nicht möglich. Ferner zeigt auch der Vergleich der Infrarot-Spektren von Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan, dass beide Verbindungen ganz analog, d.h. symmetrisch, aufgebaut sind. Es kann daher kein Zweifel bestehen, dass dem Tetrachlor-diacetato-distannan die symmetrische Struktur VI zuzuordnen ist.

In der gleichen Weise, wie der Elektronenmangel am Zinn in Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan durch Komplexbildung mit den Carbonylgruppen der Acetatreste kompensiert werden kann, können auch andere Stoffe mit freien Elektronenpaaren an die Zinnatome anorganischer Distannane mit elektronensaugenden Liganden angelagert werden:

[†]) Die Zahlen gelten jeweils für die kurzwelligere der beiden Carbonylbanden.

Es wurde schon beschrieben (B, III, 2, a), dass Tetrachlor-diacetato-distannan mit Äther ein (in Äther leicht lösliches) Ätherat zu bilden vermag. Dies muss so formuliert werden, dass die in der adduktfreien Verbindung vorhandenen Fünfringe langsam aufklappen, wobei an Stelle des Carbonylsauerstoffs der Äthersauerstoff tritt.



(R = C₂H₅).

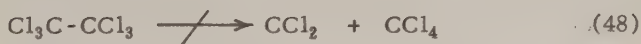
Wahrscheinlich wird auch noch die 6. Koordinationsstelle des Zinns durch den Äther abgesättigt.

Da die Bindung der Carbonylgruppen der Acetatreste an die Zinnatome sehr fest ist, wird es verständlich, dass die Ätheratbildung eine gewisse Zeit (2 Tage bei -78°C, s. S. 23) erfordert. Beim Abdampfen des Äthers schliessen sich die Fünfringe wieder, so dass ein definiertes Ätherat nicht gefasst werden kann.

Auch die Fähigkeit von Hexachlor-distannan, mit Chlorwasserstoff Komplexe zu bilden (B, III, 3), muss aus dem Bestreben erklärt werden, das durch die elektronensaugende Wirkung der Chloratome erzeugte Elektronendefizit an den Zinnatomen zu kompensieren. Der Chlorwasserstoff, der sich mittels der freien Elektronenpaare der Chloratome an das Zinn anlagert, wirkt in diesem Fall als (schwache) Base.

b.) Vergleich von Hexachlor-distannan mit den elementhomologen Verbindungen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems

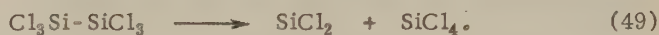
Hexachlor-äthan C₂Cl₆ ist eine sehr stabile Verbindung. Zerfall gemäss



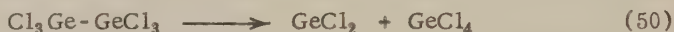
tritt nicht ein.

Auch Hexachlor-disilan Si₂Cl₆ ist sehr stabil. Es lässt sich bis auf 350°C erhitzen, ohne sich zu verändern⁴³⁾. Gibt man jedoch geringe Mengen eines

Katalysators, z.B. Trimethylamin, hinzu, so zerfällt es schon bei tiefen Temperaturen, wobei primär SiCl_2 und SiCl_4 gebildet werden ³⁶⁾;



Hexachlor-digerman Ge_2Cl_6 zersetzt sich schon ohne Katalysator bei 75°C ⁴⁴⁾. Ob der Zerfall nach der Gleichung



verläuft, ist bisher nicht untersucht worden.

Die Stabilität der Verbindungen Me_2Cl_6 ($\text{Me} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) nimmt also mit steigendem Molekulargewicht von Me ab. Hexachlor-distannan ($\text{Me} = \text{Sn}$) ordnet sich in die Reihe abnehmender Stabilität



ohne weiteres ein.

Hexachlor-diplumban Pb_2Cl_6 ($\text{Me} = \text{Pb}$) ist bisher noch nicht dargestellt worden und dürfte kaum noch existenzfähig sein.

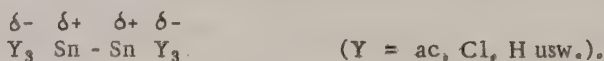
2. Das Verhalten der Zinn-Zinn-Bindung gegenüber Säuren und Basen

Über die Einwirkung von Säuren und Basen auf die hier dargestellten anorganischen Distannane wurde bereits an verschiedenen Stellen berichtet. Die Ergebnisse seien im folgenden kurz zusammengestellt:

1. Die Zinn-Zinn-Bindung in anorganischen Distannanen mit elektronensaugenden Liganden ist gegenüber Säuren resistent (B, III, 1, c).
2. Mit schwachen Basen (Acetatgruppen, Äther, flüssiger Chlorwasserstoff [†]) werden Komplexe gebildet, die das Distannan-Molekül stabilisieren (B, IV, 1, a).
3. Unter dem Einfluss von starken Basen (Lithium-phenyl) wird die Zinn-Zinn-Bindung gespalten (B, III, 3, b).

Diese Ergebnisse können in folgender Weise gedeutet werden:

Durch die elektronensaugende Wirkung der Liganden Y werden die Zinnatome positioniert:

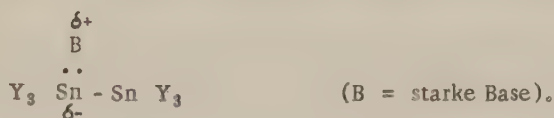


[†]) vgl. S. 41.

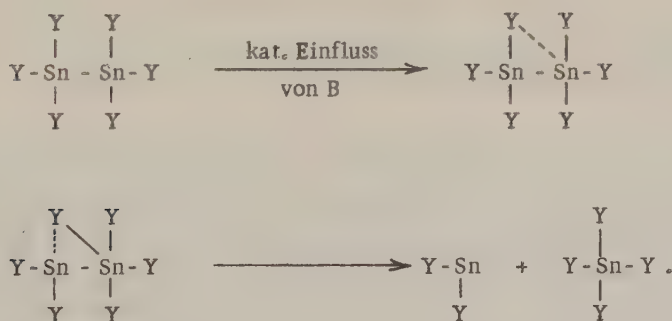
Säuren, die ja selbst positive Ladungen tragen bzw. Elektronenlücken aufweisen, vermögen sich daher an die Zinnatome nicht anzulagern. Da die Anlagerung meistens der erste Schritt für eine chemische Reaktion ist, wird es verständlich, dass Säuren mit Distannanen des hier in Frage stehenden Typs nicht reagieren.

Durch schwache Basen, die sich mittels ihrer freien Elektronenpaare an die Zinnatome anlagern können, wird die positive Ladung am Zinn ganz oder teilweise kompensiert, womit die stabilisierende Wirkung der Adduktbildung erklärt ist.

Bei der Anlagerung von starken Basen wird die positive Ladung am Zinn überkompensiert:



Das Zinnatom, an dem sich die Base befindet, erhält eine negative Ladung, wodurch die Wanderung eines Liganden Y zu dem anderen Zinnatom und damit die asymmetrische Spaltung des Distannans bewirkt wird:



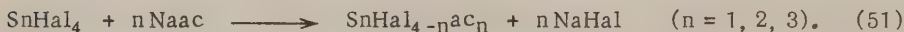
Für die Spaltung von Hexachlor-disilan mit Basen (Trimethylamin, Lithiumalanat, Gleichung (49)) wurde ein ganz analoger Mechanismus formuliert ³⁶⁾.

C. Die Substitution der Phenylgruppen in Phenylzinnverbindungen als Methode zur Darstellung anorganischer Zinnverbindungen

Die Substitution von Phenylgruppen in Phenylzinnverbindungen mittels Säuren, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals in präparativem Ausmass durchgeführt wurde, hat zu neuen anorganischen Zinnverbindungen, nämlich zu gemischten Zinn-halogenid-acetaten und zu einigen anorganischen Distannanen, geführt. Die neue präparative Methode macht in ihrer Anwendung keinerlei experimentelle Schwierigkeiten, sie liefert die gewünschten anorganischen Zinnverbindungen bei Verwendung von Eisessig in quantitativen Ausbeuten und, da keine Nebenreaktionen stattfinden, unmittelbar in sehr reiner Form.

Neben diesen Vorteilen hat die neue Methode jedoch auch einen ins Gewicht fallenden Nachteil. Die Phenylzinnverbindungen, die in die Reaktion eingesetzt werden, müssen ja zunächst aus anorganischen Zinnverbindungen, z.B. mittels einer Grignard-Reaktion, dargestellt werden. Das Verfahren besteht also darin, dass man in einer ersten Stufe in anorganische Zinnverbindungen Phenylgruppen einführt, die dann in der zweiten Stufe wieder abgespalten werden. Es muss die Frage gestellt werden, ob der Umweg über die metallorganischen Verbindungen notwendig ist, oder ob die in der vorliegenden Arbeit neu dargestellten Verbindungen nicht auch auf einfacherem Wege hätten erhalten werden können.

Es ist denkbar, dass die Zinn-halogenid-acetate auch aus Zinn(IV)-halogenid mit der berechneten Menge Natrium-acetat dargestellt werden können:

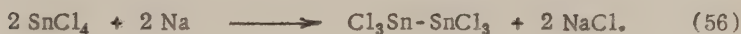
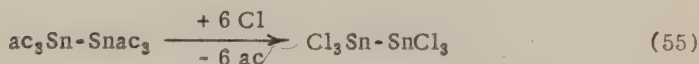
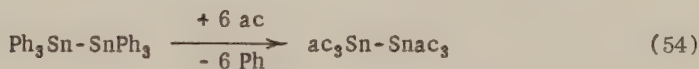
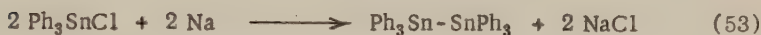
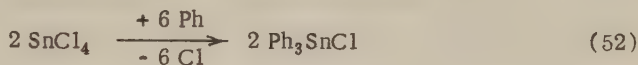


Man wird jedoch bei einer solchen Umsetzung wohl schwerlich ein unmittelbar reines Produkt bekommen. Man hat vielmehr ein Reaktionsgemisch zu erwarten, in dem zwar die gewünschte Komponente überwiegt, das aber auch noch andere, mehr oder weniger substituierte Verbindungen, enthält. Die physikalischen Eigenschaften der Zinn-halogenid-acetate sind aber, wie aus den vorliegenden Untersuchungen (A, II) hervorgeht, so ähnlich, dass eine Trennung des Reaktionsgemisches wohl kaum möglich sein dürfte.

Bei der in der vorliegenden Arbeit angewandten Arbeitsweise wird die Reinigungsoperation auf die Ebene der Phenylverbindungen verlegt. Die Verbindungen $\text{SnHal}_4\text{-}_n\text{Ph}_n$ sind sehr leicht zu trennen und können in sehr reiner Form gewonnen werden. Durch die Substitution der Phenylgruppen durch den Acetatrest werden dann unmittelbar die reinen Zinn-halogenid-acetate erhalten. Der Umweg über die metallorganischen Verbindungen ist also notwendig, um reine Verbindungen darstellen zu können.

Wie die Verhältnisse bei den anorganischen Distannanen liegen, soll am Beispiel des Hexachlor-distannans erläutert werden.

Die Darstellung des Hexachlor-distannans umfasst mehrere Stufen: Es muss zunächst aus Zinn(IV)-chlorid über eine Grignard-Reaktion das Triphenyl-zinnchlorid dargestellt werden (Gl. 52), das dann mit Natrium zu Hexaphenyl-distannan umgesetzt wird (Gl. 53). Hexaphenyl-distannan wird nun, wie beschrieben, mit Eisessig behandelt, wobei Hexacetato-distannan entsteht (Gl. 54), das dann schrittweise mit Chlorwasserstoff in Hexachlor-distannan umgewandelt wird (Gl. 55). Man erhält also folgendes System von Gleichungen:



Aus der Summenformel (Gl. 56) ergibt sich, dass das Verfahren im Prinzip auf eine Wurtz'sche Synthese von Zinn(IV)-chlorid mit Natrium zu Hexachlor-distannan hinausläuft. Es muss nun auch hier wieder die Frage gestellt werden, ob der Umweg über die Phenylverbindungen nötig ist, oder ob man Hexachlor-distannan nicht direkt aus Zinn(IV)-chlorid und Natrium herstellen kann.

Abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten - Hexachlor-distannan muss ja bei tiefen Temperaturen dargestellt werden - wird man gemäss (56) wohl kaum Hexachlor-distannan erhalten können, da nicht einzusehen ist, warum primär gebildetes Hexachlor-distannan nicht durch weiteres Natrium zu Zinn(II)-chlorid und schliesslich zu Zinn-Metall reduziert oder zu SnCl_2 und SnCl_4 disproportioniert werden sollte *).

Um eine solche Weiterreaktion zu verhindern, werden bei der hier verwendeten Arbeitsweise 3 der 4 Chloratome des Zinn(IV)-chlorids durch Einführung

*) Die Gefahr, dass Zinn(IV)-chlorid mit Natrium letzten Endes bis zum metallischen Zinn reduziert wird, besteht auch dann, wenn eine stöchiometrische Menge Natrium gemäss (56) eingesetzt wird, da die Reaktion an der Oberfläche des Natriummetalls stattfindet, wo jedenfalls stets ein Überschuss an Natrium vorhanden ist.

von Phenylgruppen geschützt (Gl. 52), dann wird die Wurtz'sche Synthese durchgeführt (Gl. 53) und anschliessend die schützenden Phenylgruppen wieder durch Chlor ersetzt (Gl. 54 und 55).

Da zu Beginn dieser Arbeit lediglich Hexaorganyl-distannane bekannt waren und da die Phenylgruppen am leichtesten wieder mit Säuren abgespalten werden können, kamen als schützende Gruppen einzig die Phenylgruppen in Frage.

Ähnliche Gleichungssysteme wie für Hexachlor-distannan können auch für Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan aufgestellt werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Methodik erweist sich also auch im Falle der anorganischen Distannane als sinnvoll.

Beschreibung der Versuche

A. Experimentelle Hilfsmittel

I. Apparative Anordnungen

Hochvakuum-Apparatur. Die Umsetzungen mit flüssigem Chlorwasserstoff sowie eine Reihe weiterer Operationen (fraktionierte Destillationen, Sublimationen usw.) wurden in einer Hochvakuum-Apparatur vorgenommen. Die Apparatur gliederte sich in vier Teile, den Pumpenteil, den Fallen- und Reaktionsteil, den Messteil und den Vorratsteil.

Der Pumpenteil bestand aus einer Ölpumpe der Firma Leybold zur Erzeugung eines Vorvakuums bzw. von Drucken von 1 Torr und einer Quecksilberdampf-Diffusionspumpe derselben Firma zur Erzeugung eines Hochvakuums von ca. 10^{-4} Torr.

Der Fallen- und Reaktionsteil bestand aus drei mittels Schiffscher Hähne voneinander abtrennbaren Fallenräumen, von denen jeder zur Druckmessung mit einem Manometer verbunden war. Ferner waren noch zwei ebenfalls abtrennbare Räume vorhanden, an die mittels NS-Schliffen Reaktionsgefässe, wie Kolben, Fallen, Fritten usw., angeschlossen werden konnten.

Zur gasvolumetrischen Messung von Chlorwasserstoff konnte an den Reaktionsteil ein 2 Ltr.-Kolben von genau bekanntem Volumen angeschlossen werden. Da auch noch Teile der Apparatur (Leitungen, 1 Fallenraum mit einer bestimmten Messfalle) getöplert worden waren, standen insgesamt drei verschiedene Volumina zu Messzwecken zur Verfügung ($v_1 = 190$ ml, $v_2 = 2426$ ml, $v_3 = 2790$ ml).

Zur Aufbewahrung von Chlorwasserstoff war ein 10 Ltr.-Pfeifenkolben über ein Stockventil an die Apparatur angeschlossen.

Stickstoffkasten. Das Umfüllen des hydrolyseempfindlichen und durchweg festen Zinn-acetate aus einem Reaktionsgefäss in ein anderes, in Wägegläschen zur Einwaage usw. erfolgte in einem Stickstoffkasten. Der Kasten bestand aus Holz und war zur Abdichtung innen mehrfach mit Ölfarbe angestrichen worden. Durch eine grosse, mit einem Gummistopfen verschliessbare Öffnung (Durchmesser ca. 15 cm) konnten Glasgefässe u. dgl. in den Kasten eingebracht werden. An zwei entgegengesetzten Stellen waren mit Hähnen verschliessbare Glasrohre eingeführt, durch die der Kasten mit trockenem Stickstoff durchströmt werden konnte. Zur Trocknung wurde der Stickstoff zuerst durch zwei mit Luft gekühlte Ausfrierfallen und dann durch zwei je 1 m lange Trockentürme mit CaCl_2 und P_2O_5 geleitet.

Ölbad. Für die Umsetzungen von Phenylzinnverbindungen mit Eisessig, die durch 15stündiges Kochen erfolgten, stand ein elektrisches Ölbad mit eingebautem Thermostaten zur Verfügung.

II. Analytische Verfahren

1. Zinnbestimmung

Je nachdem, ob die Substanz in Salzsäure leicht löslich war oder nicht, kamen zwei verschiedene Methoden zur Anwendung:

Bei den in Salzsäure schwer löslichen Zinnverbindungen erfolgte die Zinnbestimmung nach der Methode von K. KOTSCHESCHKOW ⁴⁵). Etwa 200 mg Substanz wurden in ein vorher geglähtes und gewogenes Quarzreagenzglas von 15 cm Länge und 2 cm Durchmesser eingewogen und vorsichtig mit 25-30 Tropfen einer Mischung von rauchender Schwefelsäure (1 Vol.) und rauchender Salpetersäure (1 Vol.) versetzt. Es trat heftige Reaktion unter Verkohlung und Entwicklung von Stickoxyden ein. Die Länge des Reagenzglases und seine bei dieser Reaktionsstufe etwas schräge Lage verhinderten ein Verspritzen. Nachdem die erste, heftige Reaktion abgeklungen war, wurde zuerst auf freier Flamme erhitzt und zum Schluss am Gebläse zur Gewichtskonstanz gegläht. Das gebildete SnO_2 wurde zurückgewogen.

Bei den in Salzsäure leicht löslichen Zinnverbindungen konnte die einfachere titrimetrische Methode angewendet werden ⁴⁶). Die Substanz wurde in halbkonz. HCl gelöst, durch Kochen mit "ferrum reductum" zur 2wertigen Stufe reduziert und anschliessend in CO_2 -Atmosphäre (erzeugt durch Zugabe von Marmor zur salzsauren Lösung) mit 0.1n KBrO_3 -Lösung zum 4wertigen Zinn aufoxydiert.

2. Bestimmung der Oxydationsstufe des Zinns

Die Substanz wurde in CO_2 -Atmosphäre (s.o.) in Salzsäure gelöst und unmittelbar mit 0.1n KBrO_3 -Lösung titriert. Verbrauch = x ml. Nach beendigter Titration wurde die gleiche Lösung wie oben mit ferrum reductum reduziert und erneut mit 0.1n KBrO_3 titriert. Verbrauch = y ml. Die Oxydationsstufe des Zinns ergibt sich nach der Formel

$$\text{Oxydationsstufe} = \frac{2x}{y} + 2.$$

3. Chlorbestimmung

Die Chlorbestimmung erfolgte in der üblichen Weise nach Volhard. Dabei wurde die salpetersaure Lösung der Substanz vor der Zugabe von 0.1n AgNO_3 -Lösung schwach erwärmt, da nur dann das gebildete AgCl richtig ausflockte. Beim Fällern in der Kälte blieb das AgCl kolloidal in Lösung. Offenbar wirkt dann das durch Hydrolyse gebildete Zinnoxid-hydrat als Schutzkolloid.

4. Brombestimmung

analog der Chlorbestimmung.

5. Acetatbestimmung

Etwa 100 mg Substanz wurden in einen 250 ml-Kolben eingewogen, mit 20 ml 50proz. Schwefelsäure und 70 ml dest. Wasser versetzt und die Mischung in einer normalen Destillationsapparatur destilliert. Die Essigsäure ging mit dem Wasserdampf über und konnte im Destillat mit 0.05n NaOH gegen Phenolphthalein titriert werden. Um den Destillationsverlauf kontrollieren zu können, wurden genau 40 ml überdestilliert und titriert, der Reaktionskolben wieder mit 40 ml Wasser aufgefüllt und erneut abdestilliert usw. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis das Destillat nur noch 0.1 ml 0.05n NaOH oder weniger verbrauchte.

Es zeigte sich, dass diese Methode auch für chlorhaltige Zinn-acetate anwendbar ist. HCl destilliert nicht mit über.

6. Bestimmung von Chlorwasserstoff

Chlorwasserstoff wurde, falls bei den einzelnen Versuchen nicht anders beschrieben, gasvolumetrisch mit Hilfe der drei bekannten Volumina des Messteils der Hochvakuum-Apparatur (vgl. S. 47) bestimmt. Es gilt die Beziehung

$$\text{mMol HCl} = \frac{P \cdot v \cdot 273}{T \cdot 760 \cdot 22414} \cdot$$

III. Ausgangspräparate

Die Darstellung der benötigten Präparate erfolgte nach Angaben der Literatur, häufig wurden jedoch nach Massgabe der vorhandenen Ausgangsmaterialien modifizierte Verfahren angewendet. Die Daten für Schmelzpunkte, Siedepunkte, Angaben über Lösungsmittel zum Umkristallisieren usw. entstammen der Monographie "Die Chemie der metallorganischen Verbindungen" von E. Krause und A.v. Grosse, Berlin 1937.

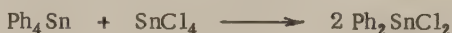
1. Tetraphenyl-stannan und Triphenyl-zinn-chlorid

wurden freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst A.G., Werk Gendorf, zur Verfügung gestellt. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Umkristallisieren, beim Tetraphenyl-stannan aus Benzol, beim Triphenyl-zinn-chlorid aus Äther, und anschliessendes Trocknen im HV. Tetraphenyl-stannan schmolz dann bei 225°C, Triphenyl-zinn-chlorid bei 105°C. Zinn- und Chloranalysen bestätigten, dass die reinen Verbindungen vorlagen (Ph_4Sn : $\text{Sn}_{\text{gef.}} = 27.82\%$;

$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 27.80\%$. Ph_3SnCl : $\text{Sn}_{\text{gef.}} = 30.77\%$; $\text{Sn}_{\text{ber.}} = 30.79\%$; $\text{Cl}_{\text{gef.}} = 9.15\%$;
 $\text{Cl}_{\text{ber.}} = 9.20\%$).

2. Diphenyl-zinn-dichlorid

Diese Verbindung wurde nach der Methode von K.KOTSCHESCHKOW ⁴⁷⁾ durch 1½ stündiges Erhitzen der berechneten Mengen Tetraphenyl-stannan und Zinn (IV)-chlorid auf 220°C im Bombenrohr nach



dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin schmolz das Produkt zwischen 40 und 42°C. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie. Zinn- und Chloranalysen entsprachen der Theorie ($\text{Sn}_{\text{gef.}} = 34.45\%$; $\text{Sn}_{\text{ber.}} = 34.52\%$;
 $\text{Cl}_{\text{gef.}} = 20.62\%$; $\text{Cl}_{\text{ber.}} = 20.62\%$).

3. Phenyl-zinn-trichlorid

wurde ebenfalls nach K.KOTSCHESCHKOW ⁴⁷⁾ durch die Reaktion



erhalten. Die Reaktionspartner wurden in den berechneten Mengen zusammengegeben und im Bombenrohr 1½ Stunden auf 220°C erhitzt. Die Destillation des flüssigen Rohrinhaltes im Wasserstrahlvakuum lieferte Phenyl-zinn-trichlorid in einer Ausbeute von 70% der Theorie. Sdp. = 124-126°C / 12 Torr. Zinn- und Chloranalysen zeigten, dass die Verbindung rein war ($\text{Sn}_{\text{gef.}} = 39.33\%$;
 $\text{Sn}_{\text{ber.}} = 39.28\%$; $\text{Cl}_{\text{gef.}} = 34.80\%$; $\text{Cl}_{\text{ber.}} = 35.20\%$).

4. Triphenyl-zinn-bromid

wurde aus Triphenyl-zinn-hydroxyd Ph_3SnOH , das freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst, Werk Gendorf, zur Verfügung gestellt wurde, durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer 66proz. wässrigen Bromwasserstoffs-lösung dargestellt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus wenig Äther. Schmelzpunkt der reinen Verbindung = 120°C. Ausbeute = 80 %. Zinn- und Bromanalysen stimmten mit der Theorie überein ($\text{Sn}_{\text{gef.}} = 27.60\%$;
 $\text{Sn}_{\text{ber.}} = 27.61\%$; $\text{Br}_{\text{gef.}} = 18.59\%$; $\text{Br}_{\text{ber.}} = 18.59\%$).

5. Diphenyl-zinn-dibromid

wurde analog dem Diphenyl-zinn-dichlorid durch 1½ stündiges Erhitzen von Tetraphenyl-stannan mit der berechneten Menge Zinn(IV)-bromid auf 220°C

im Bombenrohr erhalten, $Sdp. = 182^{\circ}C / 1 \text{ Torr}$, Ausbeute = 75% der Theorie.
 $Sn_{gef.} = 27.53\%$; $Sn_{ber.} = 27.43\%$; $Br_{gef.} = 36.78\%$; $Br_{ber.} = 36.94\%$.

6. Hexaphenyl-distannan

Zur Darstellung dieser Verbindung war ein eigenes Verfahren ²⁵⁾ ausgearbeitet worden, das Hexaphenyl-distannan in Ausbeuten von über 90% herzustellen gestattet. Die Reinheitsprüfung erfolgte durch Schmelzpunktsbestimmung sowie durch Zinnanalyse ($Sn_{gef.} = 33.95\%$; $Sn_{ber.} = 33.91\%$).

7. Triphenyl-stannan

wurde nach einer Vorschrift von G.J.M. van der KERK et al. ³⁸⁾ aus Triphenyl-zinn-chlorid und Lithiumalanat gewonnen. Ausbeute ca. 50% der Theorie.
 $Sn_{gef.} = 33.72\%$; $Sn_{ber.} = 33.82\%$.

8. Zinn(IV)-chlorid

Die Reinigung des käuflichen Produktes erfolgte durch fraktionierte Destillation im HV bei $0^{\circ}C$. Für die Umsetzungen mit Tetraphenyl-stannan zu Diphenyl-zinn-dichlorid und Phenyl-zinn-trichlorid (s.o.) war eine Reinigung des Zinn(IV)-chlorids nicht notwendig.

9. Zinn(II)-chlorid

Das käufliche Produkt der Zusammensetzung $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ wurde durch Schmelzen entwässert und das trockene Rohprodukt im HV in einer Sublimationsapparatur mit fächernder Flamme an einen mit fester Kohlensäure gekühlten Finger destilliert. Reinheitsprüfung durch Schmelzpunkt und Analyse ($Sn_{gef.} = 62.65\%$; $Sn_{ber.} = 62.60\%$; $Cl_{gef.} = 37.33\%$; $Cl_{ber.} = 37.40\%$).

10. Lithium-phenyl

wurde aus Brombenzol und Lithium in Äther dargestellt ⁴⁹⁾.

11. Eisessig

Der käufliche Eisessig wurde durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid absolutiert und anschliessend destilliert.

12. Chlorwasserstoff

Chlorwasserstoff wurde aus der Bombe in die mit trockenem Stickstoff gefüllte Hochvakuum-Apparatur eingeleitet und mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige fraktionierte Destillation im HV

bei -130°C . Der reine Chlorwasserstoff wurde im Vorratsteil der Apparatur aufgehoben.

13. Lösungsmittel

Sämtliche Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert und nach den üblichen Verfahren sorgfältig getrocknet.

B. Zur Kenntnis gemischter Zinn-halogenid-acetate

Versuch 1: Umsetzung von Tetraphenyl-stannan mit Eisessig

Darstellung des Rohproduktes: 8,5 g (19.9 mMol) Tetraphenyl-stannan wurden mit einer Mischung von 45 ml Eisessig und 5 ml Essigsäureanhydrid übergossen. Tetraphenyl-stannan löste sich nicht. Eine chemische Reaktion war nicht zu beobachten. Die Reaktionsmischung wurde 15 Stunden im elektrischen Ölbad am Rückflusskühler, der mit einem CaCl_2 -Rohr verschlossen war, gekocht. Es war dann eine klare, farblose Lösung entstanden, die im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft und zum Schluss noch eine Stunde am HV belassen wurde. Der völlig trockene Rückstand wog 7.0 g (19.7 mMol ac_4Sn) und stellte eine weisse, kristalline Substanz dar.

Die Analyse ergab:

$\text{Sn}_{\text{gef.}}$	$= 34.15\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}}$	$= 65.69\%$
$\text{Sn}_{\text{ber.}}$	$= 33.45\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}}$	$= 66.55\%$

Die berechneten Werte gelten für Zinn-tetraacetat.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch zweimaliges Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid und Trocknen der erhaltenen schönen, langen Nadeln im HV. Die Ausbeute betrug 3.1 g. Die Analyse zeigte, dass nunmehr ein sehr reines Zinn-tetraacetat vorlag:

$\text{Sn}_{\text{gef.}}$	$= 33.15\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}}$	$= 66.12\%$
$\text{Sn}_{\text{ber.}}$	$= 33.45\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}}$	$= 66.55\%$

Ausbeute: Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 99% der Theorie. Die Reaktion war also praktisch quantitativ verlaufen.

Schmelzpunkt: Der Schmelzpunkt wurde in einem mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ gefüllten Schmelzpunktsapparat nach Thiele bestimmt. Das Rohprodukt schmolz zwischen 132 und 135°C . Nach dem Umkristallisieren: Smp. 138°C . Zur Kontrolle

wurde ein Teil des Produktes noch ein drittes Mal aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht mehr.

Ergebnis: Tetraphenyl-stannan reagierte mit Eisessig beim Kochen praktisch quantitativ zu Zinn-tetraacetat.

Versuch 2: Nachweis des bei Versuch 1 entstandenen Benzols

Das bei Versuch 1 beim Eindampfen der Reaktionsmischung erhaltene Destillat sollte neben sehr viel Eisessig das bei der Reaktion entstandene Benzol enthalten. Zur Trennung von Benzol und Eisessig wurde das Destillat mit Wasser versetzt, wobei sich das Benzol an der Oberfläche abschied und im Scheidetrichter abgetrennt werden konnte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Auflösen in Äther, Waschen mit verd. NaOH (zur Entfernung von Essigsäure) und dest. Wasser. Nach dem Trocknen mit CaCl_2 wurde der Äther bei Normaldruck abdestilliert und das Benzol im HV fraktioniert. Die Siedepunktsbestimmung ergab Werte zwischen 79 und 84°C . Benzol siedet bei 80°C .

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil der Flüssigkeit mit einigen Tropfen eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhitzt und die Mischung in Wasser gegeben. Das ausgefallene Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert und an seinem Schmelzpunkt (90°C) als m-Dinitrobenzol identifiziert.

Ergebnis: Die Entstehung von Benzol bei Versuch 1 war damit qualitativ nachgewiesen.

Versuch 3: Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid mit Eisessig

Darstellung des Rohproduktes: 7.7 g (20.0 mMol) Triphenyl-zinn-chlorid wurden mit 50 ml des Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisches wie oben (Versuch 1) durch 15stündiges Kochen umgesetzt und die erhaltene klare, farblose Lösung im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft. Zum Schluss wurde HV angelegt, um letzte Flüssigkeitsreste zu entfernen. Der feste, weisse Rückstand wog 6.6 g (20.0 mMol ac_3SnCl).

Die Analyse des Rohproduktes ergab folgende Werte:

$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 35.18\%$	$\text{Cl}_{\text{gef.}} = 10.52\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}} = 52.11\%$
$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 35.83\%$	$\text{Cl}_{\text{ber.}} = 10.70\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}} = 53.47\%$

Die berechneten Werte gelten für Monochlor-zinn-triacetat. Ein zum Umkristallisieren geeignetes Lösungsmittel konnte nicht gefunden werden.

Ausbeute: Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ.

Schmelzpunkt: Das Rohprodukt zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern schmolz verschmiert zwischen 130 und 180°C.

Ergebnis: Beim Kochen von Triphenyl-zinn-chlorid mit Eisessig war Monochlor-zinn-triacetat in quantitativer Ausbeute entstanden. Das Rohprodukt war bereits recht rein.

Versuch 4: Reinigung des rohen Monochlor-zinn-triacetats

Die Reinigung des in Versuch 3 erhaltenen Rohprodukts erfolgte durch Sublimation im HV bei 120-130°C. Der Sublimationsfinger war mit festem CO₂ gekühlt. Die Sublimation erforderte 2-3 Stunden. Die Substanz sublimierte bis auf geringfügige Reste vollständig.

Die Analyse erwies, dass Monochlor-zinn-triacetat nunmehr in hoher Reinheit vorlag:

Sn _{gef.} = 35.44%	Cl _{gef.} = 10.66%	ac _{gef.} = 52.90%
Sn _{ber.} = 35.83%	Cl _{ber.} = 10.70%	ac _{ber.} = 53.47%.

Die reine Verbindung schmolz zwischen 140 und 180°C. Es muss angenommen werden, dass sich die Substanz beim Erhitzen über 130°C verändert.

Versuch 5: Umsetzung von Diphenyl-zinn-dichlorid mit Eisessig

Darstellung des Rohproduktes: 6.9 g (20.1 mMol) Diphenyl-zinn-dichlorid wurden in üblicher Weise mit 50 ml essigsäureanhydridhaltigem Eisessig umgesetzt. Nach dem Eindampfen im Ölpumpenvakuum blieben 6.2 g (20.1 mMol ac₂SnCl₂) eines gelblichen Rückstandes. Die Analyse ergab:

Sn _{gef.} = 38.16%	Cl _{gef.} = 23.21%	ac _{gef.} = 37.93%
Sn _{ber.} = 38.58%	Cl _{ber.} = 23.05%	ac _{ber.} = 38.37%.

Die berechneten Werte gelten für Dichlor-zinn-diacetat.

Die Reinigung erfolgte durch Sublimation im HV bei 115°C. An den mit festem CO₂ gekühlten Finger sublimierte eine Substanz, die nur noch in dicken Schichten schwach gelblich aussah.

Analysenwerte:

Sn _{gef.} = 39.11%	Cl _{gef.} = 22.73%	ac _{gef.} = 38.71%
Sn _{ber.} = 38.58%	Cl _{ber.} = 23.05%	ac _{ber.} = 38.37%.

Ausbeute: Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ.

Zersetzungspunkt: Die Substanz zersetzte sich ab 120°C langsam, ohne zu schmelzen.

Ergebnis: Diphenyl-zinn-dichlorid reagierte mit Eisessig zu dem schon bekannten Dichlor-zinn-diacetat.

Versuch 6: Umsetzung von Phenyl-zinn-trichlorid mit Eisessig

Darstellung und Reinigung des Reaktionsproduktes: Die durch 15stündiges Kochen von 6.0 g (19.8 mMol) Phenyl-zinn-trichlorid mit dem Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch erhaltene klare Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wog 6.1 g (19.8 mMol, berechnet für Dichlor-zinn-diacetat). Er war gelblich gefärbt und wurde ohne vorherige Analyse zweimal im HV bei 110-115°C sublimiert. Das Sublimat war dann nur noch in dicken Schichten schwach gelblich.

Die Analyse des Sublimats ergab die Werte:

$$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 38.19\%$$

$$\text{Cl}_{\text{gef.}} = 23.51\%$$

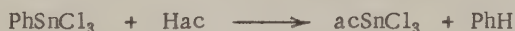
$$\text{ac}_{\text{gef.}} = 38.00\%$$

$$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 41.78\%$$

$$\text{Cl}_{\text{ber.}} = 37.44\%$$

$$\text{ac}_{\text{ber.}} = 20.78\%$$

Die berechneten Werte gelten für Trichlor-zinn-monoacetat, dessen Bildung nach



erwartet wurde.

Die berechneten und gefundenen Werte stimmen nicht überein. Gute Übereinstimmung besteht jedoch mit den für Dichlor-zinn-diacetat berechneten Werten (s. Versuch 5).

Qualitative Untersuchung des Destillats: Das Destillat wurde auf 100 ml aufgefüllt und eine Probe davon mit verd. NH_3 versetzt; Kein Niederschlag. AgNO_3 ergab AgCl . Prüfung mit Indikatorpapier: $\text{pH} = 1$. Das Destillat enthielt also HCl und kein SnCl_4 .

Quantitative Chlorbestimmung im Destillat: 5 ml wurden abpipetiert und der Chlorgehalt bestimmt. Es ergab sich, dass im Destillat insgesamt 18,4 mMol HCl enthalten waren, das sind rund 93% der nach den Gleichungen (14) und (15) (S. 9) erwarteten 19.8 mMol.

Ausbeute: Die Ausbeute an rohem Dichlor-zinn-diacetat war quantitativ.

Ergebnis: Phenyl-zinn-trichlorid reagierte mit Eisessig unter Abspaltung von C_6H_6 und HCl zu Dichlor-zinn-diacetat.

Versuch 7: Umsetzung von Triphenyl-zinn-bromid mit Eisessig

Darstellung des Rohproduktes: Die Umsetzung erfolgte wie bei den vorstehenden Versuchen. Eingesetzt wurden 5.4 g (12.6 mMol) Triphenyl-zinn-bromid. Nach dem Abdampfen der schwach gelblichen Reaktionslösung hinterblieben 4.8 g (12.8 mMol ac_3SnBr) gelblicher Kristalle. Analyse:

$Sn_{gef.} = 31.10\%$	$Br_{gef.} = 20.19\%$	$ac_{gef.} = 46.12\%$
$Sn_{ber.} = 31.60\%$	$Br_{ber.} = 21.27\%$	$ac_{ber.} = 47.13\%$

Die berechneten Werte beziehen sich auf Monobrom-zinn-triacetat.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch zweimalige Sublimation im HV bei 110-120°C. Die Analyse des nunmehr rein weissen Sublimats ergab:

$Sn_{gef.} = 31.56\%$	$Br_{gef.} = 21.50\%$	$ac_{gef.} = 47.60\%$
$Sn_{ber.} = 31.60\%$	$Br_{ber.} = 21.27\%$	$ac_{ber.} = 47.13\%$

Ausbeute: Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ.

Schmelzpunkt: Die reine Substanz schmolz im zugeschmolzenen Rohr zwischen 142 und 210°C. Der verschmierte Schmelzpunkt ist auf Veränderung der Substanz beim Erhitzen zurückzuführen.

Ergebnis: Monobrom-zinn-triacetat war in quantitativer Ausbeute entstanden.

Versuch 8: Umsetzung von Diphenyl-zinn-dibromid mit Eisessig

Darstellung des Rohproduktes: 4.7 g (10.8 mMol) Diphenyl-zinn-dibromid wurden wie oben mit Eisessig/Essigsäureanhydrid umgesetzt und die klare Reaktionslösung zur Trockne eingedampft. Rückstand = 4.2 g (10.6 mMol ac_2SnBr_2) einer schmutzig-weißen Substanz. Analysenwerte:

$Sn_{gef.} = 28.30\%$	$Br_{gef.} = 41.80\%$	$ac_{gef.} = 31.51\%$
$Sn_{ber.} = 29.93\%$	$Br_{ber.} = 40.30\%$	$ac_{ber.} = 29.77\%$

Die berechneten Werte gelten für Dibrom-zinn-diacetat.

Die Reinigung des Rohproduktes durch zweimalige Sublimation im HV bei 110-120°C lieferte ein rein weisses Produkt. Die Analysen ergaben:

$Sn_{gef.} = 29.61\%$	$Br_{gef.} = 40.31\%$	$ac_{gef.} = 30.56\%$
$Sn_{ber.} = 29.93\%$	$Br_{ber.} = 40.30\%$	$ac_{ber.} = 29.77\%$

Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ.

Schmelzpunkt: Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr begann die Substanz bei 190°C langsam zu schmelzen. Bei 230°C färbte sich das Gemisch von Schmelze und noch vorhandenem Festkörper durch Zersetzung dunkel, bis schliesslich bei 245°C eine schwarze, undurchsichtige Masse entstanden war.

Ergebnis: Diphenyl-zinn-dibromid reagierte mit Eisessig quantitativ zu Dibrom-zinn-diacetat.

C. Zur Kenntnis anorganischer Distannane

I. Hexaacetato-distannan

Versuch 9: Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Eisessig

Darstellung von Sn_2ac_6 : 7,000 g (10,00 mmol) Hexaphenyl-distannan wurden in einen 100 ml-Mikrokolben genau eingewogen und mit dem Gemisch von 45 ml Eisessig und 5 ml Essigsäureanhydrid übergossen. Hexaphenyl-distannan löste sich in dem Flüssigkeitsgemisch nicht. Eine Reaktion trat nicht ein. Auf den Kolben wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und die Apparatur durch mehrfaches Evakuieren an der Hochvakuum-Apparatur und anschliessendes Stickstoffeinleiten mit trockenem Stickstoff gefüllt. Auf das obere Ende des Rückflusskühlers wurde ein Einleitungsrohr aufgesteckt, durch das trockener Stickstoff in langsamem Strom in die Apparatur eingeleitet wurde. Der Überdruck konnte durch ein zwischengeschaltetes Quecksilber-Überdruckventil entweichen. Das Eindringen von Luft und Feuchtigkeit war so ausgeschaltet.

Die Reaktionsmischung wurde 15 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es war dann eine klare, farblose Lösung entstanden, aus der beim Abkühlen eine grosse Menge feiner, weisser, ineinander verfilzter Nadelchen kristallisierten. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit im Vakuum hinterblieben 5,920 g (10,00 mmol, berechnet auf Sn_2ac_6) eines weissen Kristallpulvers. Die Analyse ergab:

$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 40,09\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}} = 59,40\%$	Oxyd.-Stufe $\text{Sn}_{\text{gef.}} = 2,988$
$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 40,12\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}} = 59,88\%$	Oxyd.-Stufe $\text{Sn}_{\text{gef.}} = 3,000$

Die berechneten Werte gelten für Sn_2ac_6 .

Die Ausbeute war quantitativ.

Schmelzpunkt: Die Substanz veränderte sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bis oberhalb 300°C nicht.

Ergebnis: Hexaphenyl-distannan reagierte mit Eisessig beim Kochen zu einer Substanz der Zusammensetzung Sn_2ac_6 .

Versuch 10: Umkristallisation des Produktes Sn_2ac_6

Ein Teil der in Versuch 9 erhaltenen Substanz wurde dreimal aus Eisessig umkristallisiert. Dabei wurde unter Stickstoff gearbeitet in der gleichen Weise, wie in Versuch 9 beschrieben. Die erhaltenen weissen Kristalle wurden in einer geschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Nutsche abfiltriert und nach dem Trocknen am HV analysiert.

$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 39.97\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}} = 59.12\%$	Oxyd.Stufe $\text{Sn}_{\text{gef.}} = 2.940$
$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 40.12\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}} = 59.88\%$	Oxyd.Stufe $\text{Sn}_{\text{ber.}} = 3.000.$

Ergebnis: Die Zusammensetzung des Produktes änderte sich beim Umkristallisieren nicht. Daraus muss geschlossen werden, dass Sn_2ac_6 eine einheitliche Verbindung und kein Gemisch darstellt.

Versuch 10a: Umsetzung von Sn_2ac_6 mit Brom

3.499 g (5.000 mMol) Hexaphenyl-distannan wurden mit 35 ml essigsäure-anhydridhaltigem Eisessig durch Kochen unter Stickstoff (s. Versuch 9) umgesetzt und die erhaltene Reaktionsmischung von 5.000 mMol Sn_2ac_6 , Eisessig und Benzol mit weiteren 30 ml Eisessig zu einer mit dem Magnetrührer leicht durchrührbaren Suspension verdünnt.

Zur Herstellung einer Bromlösung bekannten Gehaltes wurden 1.7 g Brom in einem Messkolben in 100 ml Eisessig gelöst, 25 ml abpipettiert und mit 0.1n Thiosulfat titriert. Verbrauch = 58.9 ml.

Weitere 50 ml wurden abpipettiert und durch einen Tropftrichter unter Stickstoff zu der oben erhaltenen Suspension von 5.000 mMol Sn_2ac_6 langsam unter Rühren zugetropft. Reaktionstemperatur = Z.T. Die Bromfarbe eines jeden Tropfens verschwand sofort. Sn_2ac_6 , das zu Beginn der Reaktion zum grössten Teil ungelöst vorlag, ging langsam in Lösung. Eine schwache Braunfärbung der zum Schluss völlig klaren Lösung zeigte den Endpunkt der Reaktion an.

Die im Tropftrichter noch befindliche überschüssige Bromlösung wurde mit 0.1n Thiosulfat zurücktitriert. Verbrauch = 20.2 ml. Für die Reaktion waren also die einem Thiosulfatverbrauch von $2 \cdot 58.9 - 20.2 = 97.6$ ml entsprechende Menge Brom, d.s. 9.76 mVal Brom = 4.88 mMol Br_2 verbraucht worden. Dies entspricht den Gleichungen (20) und (21) S. 16).

Die Tatsache, dass bei der Reaktion eine klare Lösung entstanden war, zeigte schon, dass die Umsetzung nicht nach Gleichung (21) zu einem Gemisch von

ac_2SnBr_2 und ac_4Sn geführt hatte, da ac_4Sn in kaltem Eisessig nur wenig löslich ist.

Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft. Rückstand: 3.782 g = 10.06 mMol, berechnet auf ac_3SnBr . Theorie gemäss Gleichung (20) = 10.00 mMol. Der Rückstand wurde bei 110-120°C im HV sublimiert. Das Produkt sublimierte ohne Rückstand. ac_4Sn ist unter diesen Bedingungen nicht flüchtig. Die Analyse des Sublimats ergab die Zusammensetzung ac_3SnBr :

$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 31.15\%$	$\text{Br}_{\text{gef.}} = 20.79\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}} = 47.46\%$
$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 31.60\%$	$\text{Br}_{\text{ber.}} = 21.27\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}} = 47.13\%$

Ergebnis: Sn_2ac_6 reagierte mit Brom nach Gleichung (20) (S. 16) in quantitativer Reaktion zu Monobrom-zinn-triacetat. Die Struktur von Sn_2ac_6 als Hexa-acetato-distannan $\text{ac}_3\text{Sn-Snac}_3$ ist damit bewiesen.

II. Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff

Versuch 11: Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C

7.000 g (10.00 mMol) Hexaphenyl-distannan wurden in einem Zweihalskolben genau eingewogen und in 50 ml Chloroform gelöst. Der Zweihalskolben war mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Rückflusskühler, von dessen oberem Ende ein Ableitungsrohr über ein zwischengeschaltetes CaCl_2 -Rohr in den Abzug mündete, ausgerüstet.

Die Apparatur wurde mit Stickstoff durchgespült, bis aller Sauerstoff verdrängt war. Dann wurde in die Lösung mit Schwefelsäure getrockneter Chlorwasserstoff bei Z.T. in mässigem Strom eingeleitet. Nach etwa 5 Minuten trübte sich die Lösung, wobei sich weisse Kristalle ausschieden, die sich nach weiteren 5 Minuten am Boden des Kolbens abgesetzt hatten. Die Reaktionsmischung wurde in einer vorher gewogenen, geschlossenen Fritte unter Stickstoff filtriert und Kristalle und Filtrat gesondert behandelt.

SnCl_2 : Die Kristalle wurden in der Fritte im HV getrocknet und die Fritte zurückgewogen. Ausbeute = 1.915 g (10.10 mMol, berechnet auf SnCl_2) feiner, weisser Kristalle. Analyse:

$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 61.24\%$	$\text{Cl}_{\text{gef.}} = 36.41\%$	Oxyd.-Stufe $\text{Sn}_{\text{gef.}} = 2.000$
$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 62.60\%$	$\text{Cl}_{\text{ber.}} = 37.40\%$	Oxyd.-Stufe $\text{Sn}_{\text{ber.}} = 2.000$

Die berechneten Werte gelten für Zinn(II)-chlorid und stimmen mit den gefun-

denen weitgehend überein. Um sicher zu sein, dass SnCl_2 vorlag, wurde ein Teil des Rohproduktes durch Destillation im HV gereinigt und erneut analysiert. Die gefundenen Werte ($\text{Sn}_{\text{gef.}} = 62.33\%$, $\text{Cl}_{\text{gef.}} = 36.97\%$, $F = 247^\circ\text{C}$) stimmen nunmehr mit den für SnCl_2 erwarteten gut überein.

Ph_2SnCl_2 : Das Filtrat wurde in einem vorher gewogenen Kolben im HV eingedampft. Es hinterblieben 3.584 g (10.42 mmol, berechnet auf Ph_2SnCl_2) eines bräunlichen Öles, das bei Z.T. keinen Dampfdruck besass und beim Einstellen in festes CO_2 erstarrte.

Analyse:

$$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 33.74\%$$

$$\text{Cl}_{\text{gef.}} = 22.72\%$$

$$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 34.52\%$$

$$\text{Cl}_{\text{ber.}} = 20.62\%$$

Die für Diphenyl-zinn-dichlorid berechneten Werte stimmen mit den gefundenen einigermassen gut überein.

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther resultierten weisse Kristalle, die bei 41°C schmolzen (angegeben für Ph_2SnCl_2 sind 42°C) und gemäss den gefundenen Analysenwerten ($\text{Sn}_{\text{gef.}} = 34.35\%$, $\text{Cl}_{\text{gef.}} = 19.81\%$) reines Diphenyl-zinn-dichlorid darstellten.

Ergebnis: Hexaphenyl-distannan reagierte mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C quantitativ gemäss



unter Benzolabspaltung zu Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid.

Anmerkung: Die geringen Abweichungen der Ausbeuten an SnCl_2 (10.10 mmol) und Ph_2SnCl_2 (10.42 mmol) von dem theoretischen Wert (10.00 mmol) sind auf Fehler bei der Wägung der grossen Glasgefässe (Kolben, Fritten) zurückzuführen. Dass die Ausbeuten zu gross gefunden wurden, muss auf anhaftendem Schliffett beruhen.

Versuch 12: Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 0°C

Die Umsetzung verlief wie bei Versuch 11, nur dass nunmehr unter Eiskühlung gearbeitet wurde. Eingesetzt wurden 7.000 g (10.00 mmol) Hexaphenyl-distannan. Die Reaktion war nach 10 Minuten beendet. Die Ausbeuten an den Reaktionsprodukten, die wie bei Versuch 11 durch Analyse und Schmelzpunkt identifiziert wurden, betrugen:

$$\text{SnCl}_2: 1.903 \text{ g} = 10.04 \text{ mmol}$$

Ph₂SnCl₂: 3.511 g = 10.23 mMol.

Ergebnis: Quantitative Reaktion zu Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid.

Versuch 13: Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff
in Chloroform bei 61°C

Umsetzung wie bei Versuch 11. 7.000 g (10.00 mMol) Hexaphenyl-distannan wurden eingesetzt. Reaktionstemperatur war der Siedepunkt des Chloroforms (61°C).

SnCl₂: 1.887 g = 9.95 mMol

Ph₂SnCl₂: 3.566 g = 10.38 mMol.

Ergebnis: Quantitative Bildung von Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid.

Versuch 14: Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid mit Chlorwasserstoff
in Chloroform bei 20°C

Versuchsanordnung wie bei Versuch 11. 3.857 g (10.00 mMol) Triphenyl-zinn-chlorid wurden in 100 ml Chloroform gelöst und durch die Lösung 15 Minuten trockener Chlorwasserstoff geleitet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum blieben 3.492 g (10.16 mMol, berechnet für Diphenyl-zinn-dichlorid) eines weissen, kristallinen Rückstandes vom Schmelzpunkt 40-42°C. Die Analyse zeigte, dass Diphenyl-zinn-dichlorid entstanden war:

Sn_{gef.} = 34.62%

Cl_{gef.} = 20.95%

Sn_{ber.} = 34.56%

Cl_{ber.} = 20.62%.

Ergebnis: Triphenyl-zinn-chlorid reagierte mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C quantitativ zu Diphenyl-zinn-dichlorid.

Versuch 15: Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff
in Chloroform bei -40°C

Versuchsanordnung wie bei Versuch 11. 3.517 g (10.02 mMol) Triphenyl-stannan wurden in 100 ml Chloroform gelöst. Nach dem Ausspülen der Apparatur mit Stickstoff wurde bei -40°C 1 Stunde trockener Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Bereits nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung weisser Kristalle, die sich am Boden des Reaktionsgefässes absetzten. Nach dem Filtrieren durch eine vorher gewogene, geschlossene Fritte wurden Niederschlag und Filtrat gesondert behandelt.

SnCl₂: Der Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Vakuum in der Fritte ausgewogen: 1.777 g (9.37 mMol, berechnet auf SnCl₂) weisser Kristalle vom Schmelzpunkt 248°C. Die Analyse ergab:

Sn _{gef.} = 61.98%	Cl _{gef.} = 37.10%	Oxyd.-Stufe Sn _{gef.} = 1.972
Sn _{ber.} = 62.60%	Cl _{ber.} = 37.40%	Oxyd.-Stufe Sn _{ber.} = 2.000

Die für SnCl₂ berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein. Die gewonnenen 9.37 mMol SnCl₂ enthalten 93.54% des gesamten eingesetzten Zinns.

Ph₂SnCl₂: Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum eingedampft und das zurückgebliebene schwach bräunliche Öl im HV getrocknet. Ausbeute 243.4 mg = 0.71 mMol, berechnet für Ph₂SnCl₂. Beim Einstellen in festes CO₂ erstarrte das Öl zu Kristallen vom Schmelzpunkt 41-42°C. Analysenwerte:

Sn _{gef.} = 33.98%	Cl _{gef.} = 20.21%
Sn _{ber.} = 34.52%	Cl _{ber.} = 20.62%

Der Vergleich der gefundenen mit den berechneten Werten zeigt, dass es sich bei der Substanz um Diphenyl-zinn-dichlorid handelte. Die erhaltenen 0.71 mMol Diphenyl-zinn-dichlorid entsprechen 7.07% des eingesetzten Zinns.

Versuch 16: Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 0°C

Die Umsetzung verlief wie bei Versuch 15. Reaktionstemperatur war 0°C. Eingesetzt wurden 3.526 g (10.05 mMol) Triphenyl-stannan.

SnCl₂: 1.733 g = 9.14 mMol = 90.95% des eingesetzten Zinns.

Ph₂SnCl₂: 395.8 mg = 1.15 mMol = 11.46% des eingesetzten Zinns. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Schmelzpunkt und Analyse.

Versuch 17: Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 20°C

Umsetzung wie bei Versuch 15. Reaktionstemperatur = Z.T. Es wurden 3.500 g (9.97 mMol) Triphenyl-stannan eingesetzt.

SnCl₂: 1.484 g = 7.83 mMol = 79.01% des eingesetzten Zinns.

Ph₂SnCl₂: 807.1 mg = 2.35 mMol = 23.70% des eingesetzten Zinns.

Versuch 18: Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff
in Chloroform bei 61°C

Umsetzung wie bei Versuch 15. Reaktionstemperatur war der Siedepunkt des Chloroforms (61°C). Eingesetzt wurden 3.510 g (10.00 mMol) Triphenyl-stannan.

SnCl_2 : 453.0 mg = 2.39 mMol = 23.89% des eingesetzten Zinns.

Ph_2SnCl_2 : 2.634 g = 7.66 mMol = 76.61% des eingesetzten Zinns.

Ergebnis der Versuche 15 bis 18

Triphenyl-stannan reagierte mit Chlorwasserstoff in Chloroform zu Zinn(II)-chlorid, Diphenyl-zinn-dichlorid, Wasserstoff und Benzol. Die Reaktionsprodukte Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid wurden quantitativ isoliert. Die Menge des gebildeten Diphenyl-zinn-dichlorids nahm mit steigender Reaktionstemperatur zu, während die Ausbeute an Zinn(II)-chlorid in gleichem Masse abnahm. Das Molverhältnis von gebildetem Diphenyl-zinn-dichlorid und Zinn(II)-chlorid war also nicht konstant, sondern verschob sich mit steigender Temperatur zugunsten des Diphenyl-zinn-dichlorids.

Da die Isolierung des Zinn(II)-chlorids mit grösserer Genauigkeit möglich war als von Diphenyl-zinn-dichlorid, wurden die Zahlen der Tabelle 2 (S. 20) aus den hier erhaltenen Ausbeuten an Zinn(II)-chlorid berechnet.

Versuch 19: Versuch zur Bestimmung des aus Triphenyl-stannan und
Chlorwasserstoff entstehenden Wasserstoffs

Bei der Umsetzung von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform (Versuche 15 bis 18) sollte gemäss Gleichung (28) (S. 19) die den Ausbeuten an Diphenyl-zinn-dichlorid äquivalente Menge Wasserstoff entstehen. Da die Bildung von Diphenyl-zinn-dichlorid und damit auch von Wasserstoff erst bei höheren Reaktionstemperaturen (> Z.T.) mit nennenswerten Ausbeuten verläuft, wurde bei den Versuchen zur Bestimmung des Wasserstoffs bei Z.T. gearbeitet.

a.) Ein Kolben mit der Lösung von 1.748 g (4.98 mMol) Triphenyl-stannan in 50 ml Chloroform wurde an der Hochvakuum-Apparatur nach dem Einfrieren mit flüssiger Luft auf HV ausgepumpt und anschliessend auf Z.T. erwärmt. Es stellte sich ein Dampfdruck von etwa 200 Torr ein. Der Kolben wurde nun mit einem Vorratsgefäss verbunden, in dem sich Chlorwasserstoff unter einem Druck von nahezu 1 Atm. befand. Der Chlorwasserstoff sollte sich im Chloroform lösen und der gebildete Wasserstoff nach üblichen Verfahren bestimmt werden. Der Versuch scheiterte daran, dass der Chlorwasserstoff, offenbar wegen des über der Lösung befindlichen Chloroformdampfes, nur sehr langsam in die Lösung hineindiffundierte. Es trat daher praktisch keine Reaktion ein. Das eingesetzte Triphenyl-stannan wurde zurückgewonnen.

b.) Da die Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Chloroform offenbar nur beim Durchleiten gross genug ist, damit die Reaktion ablaufen kann, wurde nunmehr so verfahren: Die Lösung von Triphenyl-stannan in Chloroform befand sich in einem Zweihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler ausgerüstet war. Das obere Ende des Rückflusskühlers wurde mit einem mit konz. KOH gefüllten Eudiometerrohr verbunden. Nachdem die Apparatur gut mit CO_2 durchgespült worden war, wurde HCl in die Lösung eingeleitet. HCl und CO_2 sollten von der Kalilauge absorbiert werden und der Wasserstoff damit der gasvolumetrischen Bestimmung zugänglich sein. Auch dieser Versuch scheiterte, da einerseits die Absorption der grossen Chlorwasserstoffmengen Schwierigkeiten machte, andererseits das zum Verdrängen der Luft benutzte CO_2 mit Triphenyl-stannan reagierte (wahrscheinlich unter Addition von Ph_3SnH an die Doppelbindung des CO_2).

Ergebnis: Die Bestimmung des bei der Reaktion von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform entstehenden Wasserstoffs war nicht möglich. Da die zinnhaltigen Reaktionsprodukte Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid aber eindeutig und quantitativ isoliert wurden, ist die Kenntnis der entstehenden Wasserstoffmengen zur Aufklärung der Reaktion nicht notwendig.

Versuch 20: Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C . 1. Ansatz

Auf 7.000 g (10,00 mmol) Hexaphenyl-distannan wurden in der Hochvakuum-Apparatur 97,97 mmol HCl aufkondensiert und die Reaktionsmischung auf -100°C aufgetaut. Im Augenblick des Schmelzens des Chlorwasserstoffs trat eine heftige Reaktion ein, was am Auftreten weisser Nebel in der Reaktionsfalle und an der schnellen Erwärmung des Kühlbades auf -80°C kenntlich war. Das Kühlbad wurde erneut auf -100°C gekühlt und das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen.

Das Reaktionsprodukt wurde nun der fraktionierten Destillation und Kondensation unterworfen. Die Reaktionsfalle war mit 3 weiteren Fallen verbunden, die der Reihe nach auf -100°C , -120°C und mit flüssiger Luft gekühlt waren. Bei -100°C ging zunächst der überschüssige Chlorwasserstoff in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle über. Beim langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung auf -20°C und zum Schluss auf Z.T. destillierte das bei der Reaktion entstandene Benzol in die Falle mit -100°C , während weitere, kleinere Chlorwasserstoffmengen in die Falle mit flüssiger Luft kondensierten. Im Reaktionsgefäss blieb ein weisser, fester Rückstand, der bei Z.T. keinen Dampfdruck mehr hatte.

HCl: Der Chlorwasserstoff wurde gasvolumetrisch zurückbestimmt: 62,50 mmol HCl. Bei der Reaktion waren also $97,97 - 62,50 = 35,47$ mmol HCl verbraucht worden.

C_6H_6 : Das Benzol wurde in eine kleine Falle destilliert und ausgewogen. $2,813 \text{ g} = 36,01 \text{ mmol Benzol}$.

SnCl₂: Der feste Reaktionsrückstand wurde mit Chloroform bei Z.T. digeriert und das Ungelöste abfiltriert und gewogen. Es resultierten 1.572 g weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, reduzierende Kristalle vom Schmelzpunkt 147°C: SnCl₂. Die Auswaage entspricht 8.29 mMol SnCl₂.

Sn₂Ph₆: Die Chloroformlösung wurde eingedampft und der feste Rückstand bei 0°C mit Petroläther ausgezogen. Es blieben weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 228°C zurück: Nicht umgesetztes Hexaphenyl-distannan. Auswaage = 788 mg = 1.13 mMol. Bei der Reaktion waren also 10.00 - 1.13 = 8.87 mMol Hexaphenyl-distannan verbraucht worden.

Ph₂SnCl₂: Die Petrolätherlösung wurde mit festem CO₂ gekühlt. Es kristallisierten weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 40-42°C: Diphenyl-zinn-dichlorid. Die quantitative Bestimmung des gebildeten Diphenyl-zinn-dichlorids wurde wegen der bei der bisherigen Aufarbeitung eingetretenen Verluste nicht durchgeführt.

Stoffbilanz: Die an der Reaktion beteiligten Verbindungen Hexaphenyl-distannan, Chlorwasserstoff, Zinn(II)-chlorid und Benzol reagierten im Verhältnis

$$\begin{aligned}\text{Sn}_2\text{Ph}_6 : \text{HCl} : \text{SnCl}_2 : \text{PhH} &= 8.87 : 35.47 : 8.29 : 36.01 \\ &= 1.00 : 4.00 : 0.93 : 4.06.\end{aligned}$$

Ergebnis: Hexaphenyl-distannan reagierte mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C unter den angegebenen Bedingungen wie in Chloroform (Versuche 11 bis 13) nach



Im Gegensatz zu den Umsetzungen in Chloroform verlief die Reaktion nicht quantitativ, vermutlich wegen der schlechteren Durchmischung der Reaktionspartner.

Teilchlorierte Distannane waren nicht entstanden.

Versuch 21: Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C. 2. Ansatz

7.000 g (10.00 mMol) Hexaphenyl-distannan wurden in eine Falle eingewogen, die nach dem Evakuieren auf HV auf -100°C gekühlt wurde. Die Falle wurde mit einem Kolben verbunden, in dem sich 81.46 mMol gasförmiger Chlorwasserstoff befanden. Der Chlorwasserstoff kondensierte langsam in die Reaktionsfalle. Eine heftige Reaktion wie bei Versuch 20 trat unter diesen Bedingungen nicht ein. Nach zweistündiger Reaktionsdauer wurden überschüssiger Chlorwasserstoff und entstandenes Benzol, wie bei Versuch 20 beschrieben, abfraktioniert. In der

Reaktionsfalle blieb ein weisser, halbfester Rückstand.

HCl: 64.67 mMol. Bei der Reaktion waren also $81.46 - 64.67 = 16.79$ mMol HCl verbraucht worden.

C₆H₆: 1.238 g = 15.85 mMol

Sn₂Cl₂Ph₄: Die Aufarbeitung des Rückstandes war wegen der Vielzahl der darin enthaltenen Verbindungen schwierig. Die im folgenden gemachten Angaben über die Mengen der isolierten Substanzen sind daher recht ungenau. Die erhaltenen Gramm-Mengen sind mit der bei der Wägung erreichten Genauigkeit angegeben, während bei der Umrechnung auf Mol-Mengen die Fehler bei der Isolierung des Produktes berücksichtigt und nur ungefähre Werte genannt werden.

Der Rückstand wurde bei 0°C mit Äther digeriert, vom Ungelösten abfiltriert und die Ätherlösung eingedampft. Es hinterblieben 3.00 g einer weissen, halbfesten Substanz. Die Analyse ergab:

Sn_{gef.} = 37.10%

Cl_{gef.} = 12.21%

Sn_{ber.} = 38.50%

Cl_{ber.} = 11.50%.

Die berechneten Werte gelten für Dichlor-tetraphenyl-distannan. Versuche, die Substanz durch Umfällen aus bestimmten Lösungsmitteln zu reinigen, schlugen fehl.

Die ätherische Lösung der Substanz hatte stark reduzierende Eigenschaften: Jodlösung wurde rasch entfärbt, aus einer alkoholischen Silbernitrat-Lösung wurde metallisches Silber ausgeschieden. Da Zinn(II)-chlorid und Hexaphenyl-distannan, die in der gleichen Weise reduzieren würden, in Äther nicht löslich sind, kann es sich bei dem erhaltenen Produkt nur um ein teilchloriertes Distannan handeln. Die Analyse zeigt, dass verunreinigtes Dichlor-tetraphenyl-distannan vorlag. Die erhaltenen 3.00 g entsprechen rund 5 mMol Sn₂Cl₂Ph₄.

SnCl₂: Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit heissem Benzol behandelt. Es blieben 193 mg SnCl₂ ungelöst, das entspricht rund 1 mMol SnCl₂.

Sn₂Ph₆: Beim Abkühlen der benzolischen Lösung kristallisierten 2.4 g = 3.5 mMol nicht umgesetztes Hexaphenyl-distannan aus. Smp. = 232°C. Bei der Reaktion waren also $10.0 - 3.5 = 6.5$ mMol Hexaphenyl-distannan umgesetzt worden.

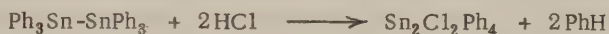
Ph₂SnCl₂: Wie bei den vorangegangenen Umsetzungen sollte auch hier die dem Zinn(II)-chlorid äquivalente Menge Diphenyl-zinn-dichlorid entstanden sein, und zwar rund 1 mMol * 344 mg. Die Verbindung konnte nicht aufgefunden werden. Sie hatte sich wahrscheinlich beim Eindampfen der Ätherlösung im Gemisch mit Dichlor-tetraphenyl-distannan ausgeschieden.

Stoffbilanz: Die Verbindungen Hexaphenyl-distannan, Chlorwasserstoff, Dichlor-tetraphenyl-distannan, Benzol und Zinn(II)-chlorid hatten sich in dem Verhältnis

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Sn}_2\text{Ph}_6 & : & \text{HCl} & : & \text{Sn}_2\text{Cl}_2\text{Ph}_4 & : & \text{PhH} & : & \text{SnCl}_2 & = \\ 6.5 & : & 17 & : & 5 & : & 16 & : & 1 & = \\ 1.0 & : & 2.6 & : & 0.8 & : & 2.5 & : & 0.15 & \end{array}$$

umgesetzt.

Ergebnis: Die Reaktion war zum grössten Teil nach der Gleichung



abgelaufen. Der Mehrverbrauch an Chlorwasserstoff, die zu niedrige Ausbeute an Dichlor-tetraphenyl-distannan sowie das Auftreten von Zinn(II)-chlorid weisen darauf hin, dass in einer Nebenreaktion auch noch höhere teilchlorierte Distannane (Trichlor-triphenyl-distannan und Tetrachlor-diphenyl-distannan, das zu Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid zerfällt) entstanden waren.

Dichlor-tetraphenyl-distannan konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Das Auftreten einer in Äther leicht löslichen, reduzierenden Substanz sowie die Analyse des Produktes zeigen jedoch eindeutig, dass teilchlorierte Distannane bei der Reaktion entstanden waren.

III. Tetrachlor-diacetato-distannan

Versuch 22: Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther bei -100°C

Zu der Suspension von 5.825 g (9.84 mMol) Hexaacetato-distannan in 25 ml Äther, die auf -100°C gekühlt war, trat im HV eine gemessene Menge gasförmiger Chlorwasserstoff (73.61 mMol) innerhalb von ½ Stunde langsam hinzu, indem die Falle mit der Suspension mit dem HCl-Vorratsgefäß verbunden wurde. Der Chlorwasserstoff wurde vom Äther vollständig absorbiert. Das Reaktionsgemisch stand dann noch 1 Stunde bei -100°C. Während der ganzen Reaktionszeit wurde die Suspension mit einem kräftigen Magneten möglichst gut durchgerührt. Gegen Ende der Reaktion backte die ursprünglich in feinsten Verteilung im Äther vorliegende Substanz stark zusammen, so dass ein Rühren nicht mehr möglich war.

Durch einen am Kolben befindlichen, mit einem Schiffschen Hahn verschliessbaren seitlichen Ansatz wurde das Reaktionsgefäß über ein Quecksilber-Überdruckventil mit Stickstoff gefüllt und von der Hochvakuum-Apparatur abgenommen.

Der strömende Stickstoff verhinderte das Eindringen von Luft und Feuchtigkeit. Auf den Reaktionskolben wurde eine Falle aufgesteckt und die überstehende klare Ätherlösung abgegossen. Der Kolben wurde wieder an die Hochvakuum-Apparatur angehängt und zu dem festen Reaktionsprodukt im HV weitere 25 ml Äther zukondensiert. Nach dem Auftauen auf -100°C wurde der Äther wieder abgegossen und der ganze Vorgang noch ein drittes Mal wiederholt. Auf diese Weise konnte der gesamte überschüssige Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Das im Kolben zurückgebliebene feste, weisse Reaktionsprodukt wurde im HV eingefroren und die ätherischen Auszüge der fraktionierten Destillation unterworfen.

Bei -60°C ging ein Gemisch von Äther und Chlorwasserstoff in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle über. Nach Erhöhung der Temperatur auf 0°C destillierte der Teil des bei der Reaktion entstandenen Eisessigs, der sich im Äther gelöst hatte, in eine vorher gewogene Falle und konnte ausgewogen werden. Die Hauptmenge des Eisessigs befand sich noch bei dem festen Reaktionsprodukt.

HCl: Aus der chlorwasserstoff-haltigen Ätherlösung wurde HCl mit Wasser ausgewaschen und titriert. Der Äther enthielt 33.00 mmol HCl, so dass bei der Reaktion $73.61 - 33.00 = 40.61$ mmol HCl verbraucht worden waren.

Hac: 966 mg.

Ergebnis: Hexaacetato-distannan hatte sich mit Chlorwasserstoff im Molverhältnis $9.84 : 40.61 = 1.00 : 4.13$ umgesetzt. Der überschüssige Chlorwasserstoff wurde zurückgewonnen. Die Abweichung von dem theoretischen Verhältnis $1.00 : 4.00$ beträgt 3.2%.

Versuch 23: Gewinnung und Analyse von Tetrachlor-diacetato-distannan

Zu dem in Versuch 22 gewonnenen festen Reaktionsprodukt wurden im HV 25 ml Äther zukondensiert. Die Mischung stand 2 Tage bei -78°C . Es war dann eine klare Lösung entstanden, die von wenigen ungelösten Flocken in der geschlossenen Fritte unter Stickstoff abfiltriert und fraktioniert destilliert wurde. Der Äther destillierte bei -60°C über eine vorgeschaltete Falle mit -50°C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Mit abnehmendem Äthergehalt wurde die Lösung immer zähflüssiger, bis schliesslich eine hochviskose Flüssigkeit entstanden war, aus der sich bei weiterem Ätherentzug plötzlich ein weisser Festkörper ausschied. Nach Erhöhung der Temperatur auf 0°C destillierte die Hauptmenge des bei der Reaktion entstandenen Eisessigs in die auf -50°C gekühlte Falle. Um Äther und Eisessig aus dem festen Reaktionsprodukt vollständig zu entfernen, musste 2 Tage in der angegebenen Weise destilliert werden.

$\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$: Die Analyse des festen, weissen Destillationsrückstandes ergab:

$$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 47.41\% \quad \text{Cl}_{\text{gef.}} = 28.24\% \quad \text{ac}_{\text{gef.}} = 23.28\%$$

$$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 47.75\% \quad \text{Cl}_{\text{ber.}} = 28.52\% \quad \text{ac}_{\text{ber.}} = 23.73\%$$

$$\text{Oxyd.-Stufe Sn}_{\text{gef.}} = 2.94$$

$$\text{Oxyd.-Stufe Sn}_{\text{ber.}} = 3.00.$$

Die berechneten Werte gelten für Tetrachlor-diacetato-distannan.

Die Substanz begann sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 140°C zu zersetzen, wobei eine Flüssigkeit neben einem Festkörper gebildet wurde. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit nicht mehr. Die Lösungen der Substanz in Wasser, Alkohol Äther und Chloroform zeigten stark reduzierende Wirkungen: Jodlösung wurde rasch entfärbt, aus AgNO₃-Lösung wurde metallisches Silber ausgeschieden.

Die Ausbeute an Tetrachlor-diacetato-distannan betrug 4,082 g = 8.21 mMol = 83.43% der Theorie.

Hac: Es wurden 1,294 g Eisessig ausgewogen. Da ein Teil des Eisessigs schon bei Versuch 22 angefallen war, beträgt die Gesamtausbeute 1,294 + 0,966 = 2,260 g = 37,63 mMol Hac.

Stoffbilanz: Unter Berücksichtigung der bei Versuch 22 erhaltenen Ergebnisse ergibt sich folgende Stoffbilanz:

$$\begin{aligned} \text{Sn}_2\text{ac}_6 : \text{HCl} : \text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 : \text{Hac} &= 9.84 : 40.61 : 8.21 : 37.63 \\ &= 1.00 : 4.18 : 0.83 : 3.82. \end{aligned}$$

Die Abweichungen vom theoretischen Verhältnis 1 : 4 : 1 : 4 sind auf unvermeidliche Fehler bei der Aufarbeitung zurückzuführen.

Ergebnis: Hexaacetato-distannan reagierte mit Chlorwasserstoff in Äther bei -100°C nahezu quantitativ zu Tetrachlor-diacetato-distannan. Das neue anorganische Distannan konnte in einer Ausbeute von 83,43% erhalten werden. Das Defizit von 16,57% muss zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass beim Abdampfen des Äthers (Versuch 22) geringe Mengen Substanz mitgerissen wurden.

Versuch 24: Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit Chlor

1,978 g (3,98 mMol) Tetrachlor-diacetato-distannan wurden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und zu der Aufschlämmlung unter Stickstoff genau 30 ml einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft. Die Chlorklösung war 0,34n (5 ml Lösung verbrauchten nach Zusatz von Wasser und KJ 17,0 ml 0,1n Thiosulfatlösung), so dass insgesamt 10,2 mVal Chlor in die Reaktion eingesetzt wurden.

Die zu Beginn der Umsetzung in Chloroform unlösliche Festsubstanz ging während der Reaktion langsam in Lösung. Als alles Chlor zugesetzt war, war eine klare, durch überschüssiges Chlor gelb gefärbte Lösung entstanden, die im HV eingedampft wurde. Rückstand und Destillat wurden gesondert weiter behandelt.

ac_2SnCl_2 : Der feste, schwach braun gefärbte Rückstand wurde im HV bei $110 - 120^\circ\text{C}$ sublimiert. Das Produkt sublimierte bis auf geringe Reste vollständig an den mit festem CO_2 gekühlten Finger. Die Analyse des weissen Sublimats ergab, dass es sich um Dichlor-zinn-diacetat handelte:

$$\begin{array}{ll} \text{Sn}_{\text{gef.}} = 38.73\% & \text{Cl}_{\text{gef.}} = 23.05\% \\ \text{Sn}_{\text{ber.}} = 38.58\% & \text{Cl}_{\text{ber.}} = 23.05\% \end{array}$$

Die Ausbeute an Dichlor-zinn-diacetat betrug $1.332 \text{ g} = 4.33 \text{ mMol}$.

Cl_2 : Das Destillat, das neben Tetrachlorkohlenstoff das überschüssige Chlor und bei der Reaktion entstandenes Zinn(IV)-chlorid enthalten sollte, wurde mit Tetrachlorkohlenstoff auf 100 ml aufgefüllt, 50 ml abgenommen und Chlor nach Zusatz von Wasser und KJ mit Thiosulfat bestimmt. Das Destillat enthielt 2.0 mVal Chlor, so dass bei der Reaktion $10.2 - 2.0 = 8.2 \text{ mVal}$ Chlor verbraucht worden waren.

SnCl_4 : Zinn(IV)-chlorid konnte aus der chlorhaltigen Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nicht in Substanz gewonnen werden. Es wurde daher aus den restlichen 50 ml Lösung mit Wasser ausgewaschen und das Zinn bestimmt. Aus dem Zinngehalt ergab sich, dass insgesamt 3.86 mMol SnCl_4 entstanden waren.

$$\begin{array}{l} \text{Stoffbilanz: } \text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 : \text{Cl} : \text{ac}_2\text{SnCl}_2 : \text{SnCl}_4 = \\ 3.98 \quad : \quad 8.2 : \quad 4.33 \quad : \quad 3.86 = \\ 1.00 \quad : \quad 2.06 : \quad 1.09 \quad : \quad 0.98. \end{array}$$

Ergebnis: Tetrachlor-diacetato-distannan reagierte mit Chlor quantitativ zu Dichlor-zinn-diacetat und Zinn(IV)-chlorid.

IV. Hexachlor-distannan

Versuch 25: Bestimmung des Chlorwasserstoffverbrauchs bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff
1. Ansatz

Auf 5.791 g (9.79 mMol) Hexaacetato-distannan wurden im HV 79.89 mMol HCl aufkondensiert, die Reaktionsmischung auf -100°C aufgetaut und 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde der überschüssige Chlorwasserstoff

bei -100°C abdestilliert. Da Chlorwasserstoff bei -100°C einen Dampfdruck von ca. 200 Torr besitzt, war praktisch der gesamte überschüssige Chlorwasserstoff innerhalb weniger Minuten überdestilliert. Das Reaktionsprodukt hatte jedoch nach halbstündiger Destillation immer noch einen gewissen HCl-Dampfdruck, der allerdings sehr klein war und sich nur sehr langsam einstellte (3-4 Torr innerhalb von etwa 30 Minuten bei -100°C). Daraus musste geschlossen werden, dass ein HCl-Addukt vorlag, das aber schon bei tiefen Temperaturen gewisse HCl-Zersetzungsdrucke aufweist (vgl. Versuch 38). Daher wurde die Destillation unterbrochen und der Chlorwasserstoff gasvolumetrisch zurückbestimmt: 15.46 mMol HCl. Bei der Reaktion waren also $79.89 - 15.46 = 64.43$ mMol HCl verbraucht worden.

Ergebnis: Hexaacetato-distannan reagierte mit Chlorwasserstoff im Molverhältnis $\text{Sn}_2\text{ac}_6 : \text{HCl} = 9.79 : 64.43$
 $= 1.00 : 6.58$.

Versuch 26: Bestimmung des Chlorwasserstoffverbrauchs bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff
2. Ansatz

Es wurde in der gleichen Weise verfahren, wie bei Versuch 25. Eingesetzt wurden 4.799 g (8.11 mMol) Hexaacetato-distannan und 73.37 mMol HCl. Der überschüssige Chlorwasserstoff wurde zu 16.37 mMol bestimmt. Bei der Reaktion waren also $73.37 - 16.37 = 57.00$ mMol HCl verbraucht worden.

Ergebnis: Das Umsetzungsverhältnis war

$$\begin{aligned}\text{Sn}_2\text{ac}_6 : \text{HCl} &= 8.11 : 57.00 \\ &= 1.00 : 7.03.\end{aligned}$$

Der Chlorwasserstoffverbrauch war also trotz scheinbar gleicher Reaktionsführung grösser als bei Versuch 25.

Versuch 27: Isolierung der Umsetzungsprodukte bei der Reaktion von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 1. Ansatz

Komplex gebundenes HCl: Die in Versuch 25 erhaltene Reaktionsmischung wurde 3 Tage lang bei -78°C destilliert. Der komplex gebundene Chlorwasserstoff ging dabei in eine mit Luft gekühlte Falle über. Zum Schluss wurde noch 15 Stunden bei -50°C destilliert. Das Reaktionsprodukt hatte dann bei dieser Temperatur keinen Dampfdruck mehr, musste also frei von Chlorwasserstoff sein. 6.75 mMol HCl wurden zurückbestimmt, so dass für die Reaktion insgesamt $79.89 - 15.46 - 6.75 = 57.68$ mMol HCl verbraucht worden waren.

Aus SnCl_4 und Hac entstandenes HCl : Das Reaktionsprodukt wurde nunmehr auf Z.T. erwärmt und die flüssigen Reaktionsprodukte SnCl_4 und Hac (Gleichung 37, S. 27) in eine Falle mit -78°C destilliert, während der in der Nebenreaktion 38 (S. 27) entstandene Chlorwasserstoff in einer dahinter geschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufgefangen wurde. Die nicht flüchtigen Reaktionsprodukte SnCl_2 und ac_2SnCl_2 blieben in dem Reaktionsgefäß zurück.

Die Destillation nahm 15 Stunden in Anspruch, da die Dampfdrucke von SnCl_4 und Hac in dem Gemisch stark erniedrigt sind. Nachdem alle Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert war, befanden sich in der Falle mit flüssiger Luft 8.80 mmol HCl .

SnCl_4 und Hac waren in der Falle mit -78°C . Sie konnten durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden. Das Gemisch (Auswaage = 4.054 g), das stark nach Eisessig roch und an der Luft rauchte, wurde daher in Wasser gelöst und in der Lösung Zinn und Chlor bestimmt. Es ergab sich das Verhältnis $\text{Sn} : \text{Cl} = 1 : 4.13$, womit das Vorliegen von SnCl_4 im Gemisch bewiesen ist. Der etwas zu grosse Chlorgehalt muss auf Spuren von gelöstem HCl zurückgeführt werden. Aus dem Zinngehalt errechnete sich die Menge des vorliegenden SnCl_4 zu 4.75 mmol = 1.238 g. Die Menge des erhaltenen Eisessigs ergibt sich aus der Differenz: $4.054 - 1.238 = 2.816 \text{ g} = 46.90 \text{ mmol Hac}$.

Statt der berechneten 9.79 mmol SnCl_4 wurden also nur 4.75 mmol, statt $6 \cdot 9.79 = 58.74 \text{ mmol Hac}$ nur 46.90 mmol isoliert. Die Defizite an SnCl_4 (5.04 mmol) und Hac (11.84 mmol) verhalten sich ungefähr wie 1 : 2.

ac_2SnCl_2 : Der nichtflüchtige Reaktionsrückstand sollte ein Gemisch von Zinn(II)-chlorid und Dichlor-zinn-diacetat sein. Zur Trennung der beiden Komponenten wurde das Produkt im HV bei 110 bis 120°C sublimiert. Das weisse Sublimat wog 1.615 g (5.25 mmol ac_2SnCl_2). Die Analyse bestätigte, dass es sich um Dichlor-zinn-diacetat handelte:

$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 39.97\%$	$\text{Cl}_{\text{gef.}} = 22.83\%$	$\text{ac}_{\text{gef.}} = 37.48\%$
$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 38.58\%$	$\text{Cl}_{\text{ber.}} = 23.05\%$	$\text{ac}_{\text{ber.}} = 38.37\%$

Das erhaltene Dichlor-zinn-diacetat war nicht ganz rein, sondern enthielt noch geringe Beimengungen von Zinn(II)-chlorid, die wahrscheinlich bei der Sublimation mitgerissen wurden. Darauf deuten die zu hohe Ausbeute an ac_2SnCl_2 (5.25 mmol statt dem SnCl_4 -Defizit entsprechende 5.04 mmol), der zu hohe Zinngehalt, die Tatsache, dass das Sublimat schwach reduzierte sowie die zu niedrige Ausbeute an SnCl_2 .

SnCl_2 : Der Sublimationsrückstand bestand, wie die Analyse zeigte, aus (verunreinigtem) Zinn(II)-chlorid:

$$\text{Sn}_{\text{gef.}} = 59.87\%$$

$$\text{Cl}_{\text{gef.}} = 35.80\%$$

$$\text{Sn}_{\text{ber.}} = 62.60\%$$

$$\text{Cl}_{\text{ber.}} = 37.40\%$$

$$\text{Ausbeute} = 1.702 \text{ g} = 8.98 \text{ mmol.}$$

Stoffbilanz und Ergebnis:

1. Die Mengen an Hexaacetato-distannan, Chlorwasserstoff und Zinn(II)-chlorid stehen im Verhältnis

$$\begin{aligned} \text{Sn}_2\text{ac}_6 : \text{HCl}^+) : \text{SnCl}_2 &= 9.79 : 57.68 : 8.98 \\ &= 1.00 : 5.89 : 0.92. \end{aligned}$$

$$\text{Theoretische Werte:} \quad 1 : 6 : 1$$

Damit ist Gleichung (37)



bewiesen.

2. Die Ausbeuten an Zinn(IV)-chlorid und Eisessig waren niedriger, als Gleichung (37) entspricht. Die Defizite an SnCl_4 und Hac stehen mit ac_2SnCl_2 und mit bei Z.T. entstandenem HCl im Verhältnis

$$\begin{aligned} \text{SnCl}_4 : \text{Hac} : \text{ac}_2\text{SnCl}_2 : \text{HCl}^{++}) &= 5.04 : 11.84 : 5.25 : 8.80 \\ &= 1.00 : 2.35 : 1.04 : 1.75, \end{aligned}$$

$$\text{Theoretische Werte:} \quad 1 : 2 : 1 : 2,$$

was Gleichung (38)



entspricht. Etwa 50% von entstandenem Zinn(IV)-chlorid und Eisessig reagierten gemäss (38), die restlichen 50% wurden unverändert gewonnen.

3. Die Abweichungen der erhaltenen Verhältniszahlen von den theoretischen Werten liegen im Allgemeinen nicht wesentlich über 10%. Sie sind auf Fehler während der Aufarbeitung zurückzuführen.

⁺) Bei der Reaktion verbrauchter Chlorwasserstoff nach Abzug des komplex gebundenen HCl.

⁺⁺) Aus der Nebenreaktion (38) entstandenes HCl.

Versuch 28: Isolierung der Umsetzungsprodukte bei der Reaktion von Hexaacetato-
distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 2. Ansatz

Das in Versuch 26 erhaltene Reaktionsgemisch wurde genau so aufgearbeitet, wie in Versuch 27 beschrieben wurde.

Komplex gebundenes HCl: 7.85 mMol. Für die Reaktion waren also $73.37 - 16.35 - 7.85 = 48.97$ mMol HCl verbraucht worden.

Aus SnCl_4 und Hac entstandenes HCl: Wurde bei diesem Versuch nicht bestimmt.

SnCl_4 und Hac: $\text{SnCl}_4 = 5.82$ mMol. Defizit $= 8.11 - 5.82 = 2.29$ mMol.
Hac $= 42.90$ mMol. Defizit $= 6 \cdot 8.11 - 42.90 = 5.76$ mMol.

ac_2SnCl_2 : 2.71 mMol.

SnCl_2 : 7.58 mMol.

Stoffbilanz:

1. $\text{Sn}_2\text{ac}_6 : \text{HCl}^+ : \text{SnCl}_2 = 8.11 : 48.97 : 7.58$
 $= 1.00 : 6.05 : 0.93.$
2. Verhältnis der SnCl_4 - und Hac-Defizite zu entstandenem ac_2SnCl_2 :
 $\text{SnCl}_4 : \text{Hac} : \text{ac}_2\text{SnCl}_2 = 2.29 : 5.76 : 2.71$
 $= 1.00 : 2.52 : 1.18.$

Die Nebenreaktion (38) war hier nur in einem Ausmass von rund 30% abgelaufen.

Versuch 29: Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem
Chlorwasserstoff. 1. Ansatz

Um bei den Umsetzungen von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff, die ja in einer heterogenen Phase verlaufen, eine möglichst quantitative Reaktion zu erreichen, wurde darauf geachtet, dass das eingesetzte Tetrachlor-diacetato-distannan in möglichst feiner Verteilung vorlag, dass stets ein grosser Überschuss von Chlorwasserstoff vorhanden war und dass die Reaktionspartner durch Rühren mit einem kräftigen Magneten - der Rührmagnet war allerdings meistens nach kurzer Zeit festgebacken - und Klopfen an der Fallenwand möglichst gut durchmischt wurden.

Auf 3.360 g (6.76 mMol) Tetrachlor-diacetato-distannan wurden im HV 50.33 mMol HCl aufkondensiert, die Reaktionsmischung auf -100°C aufgetaut

⁺) s. Fussnote S. 73.

und der überschüssige Chlorwasserstoff nach einer Reaktionszeit von etwa 2 bis 3 Minuten bei -100°C abdestilliert. Es wurden 36,10 mmol HCl zurückgewonnen, so dass für die Reaktion $50,33 - 36,10 = 14,23$ mmol HCl verbraucht worden waren. Damit ist das Molverhältnis

$$\begin{aligned}\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 : \text{HCl} &= 6,76 : 14,23 \\ &= 1,00 : 2,10.\end{aligned}$$

Ergebnis: Tetrachlor-diacetato-distannan reagierte mit flüssigem Chlorwasserstoff in einer kurzen Reaktionszeit (2 bis 3 Minuten) im Molverhältnis 1,00 : 2,10. Bei zwei weiteren Versuchen unter den gleichen Bedingungen wurden Molverhältnisse von 1,00 : 2,41 und 1,00 : 1,75 erhalten. Die Ergebnisse schwanken, da es sehr schwierig ist, die Reaktion gerade zu dem Zeitpunkt abzubrechen, bei dem zwar alle Acetatgruppen durch Chlor substituiert sind, Komplexbildung jedoch noch nicht eingetreten ist. Trotzdem kann gesagt werden, dass bei kurzer Reaktionszeit vorwiegend Substitution der Acetatgruppen eintritt. Komplexbildung findet nur in untergeordnetem Masse statt.

Versuch 30: Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 2. Ansatz

Auf 2,514 g (5,06 mmol) Tetrachlor-diacetato-distannan wurden 36,00 mmol HCl aufkondensiert, die Reaktionsmischung auf -100°C aufgetaut und $1\frac{1}{2}$ Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der überschüssige Chlorwasserstoff wurde abdestilliert und zurückbestimmt: 15,35 mmol. Verbrauch HCl = $36,00 - 15,35 = 20,65$ mmol. Damit ist das Molverhältnis

$$\begin{aligned}\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 : \text{HCl} &= 5,06 : 20,65 \\ &= 1,00 : 4,08.\end{aligned}$$

Ergebnis: Tetrachlor-diacetato-distannan reagierte mit flüssigem Chlorwasserstoff in einer Reaktionszeit von $1\frac{1}{2}$ Stunden im Molverhältnis 1,00 : 4,08. Es war also neben der Substitution der Acetatgruppen durch Chlor noch Komplexbildung eingetreten, wobei sich der Komplex $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2,08 \text{ HCl}$ gebildet haben musste. Auch bei Wiederholung des Versuches wurde das Molverhältnis 1 : 4 innerhalb einer Fehlergrenze von maximal +4% stets erreicht. Bei kurzer Reaktionszeit (Molverhältnis 1 : < 4) wurde der abdestillierte Chlorwasserstoff wieder zu dem Produkt zukondensiert und die Mischung erneut einige Zeit bei -100°C belassen. Eine etwas zu lange Reaktionszeit ändert das Molverhältnis nur wenig, da die über 2 hinausgehende Zahl von HCl-Molekeln nur noch sehr langsam an Sn_2Cl_6 angelagert wird (s. Versuch 31).

Versuch 31: Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff. 3. Ansatz

2.342 g (4.71 mMol) Tetrachlor-diacetato-distannan reagierten mit 41.28 mMol HCl, wie in Versuch 29 beschrieben, 2 bis 3 Minuten bei -100°C . Es wurden dann 33.04 mMol überschüssiger Chlorwasserstoff abdestilliert. Es waren also $41.28 - 33.04 = 8.24$ mMol HCl verbraucht worden, was einem Molverhältnis

$$\begin{aligned}\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 : \text{HCl} &= 4.71 : 8.24 \\ &= 1.00 : 1.75\end{aligned}$$

entspricht (vgl. Versuch 29).

Der abdestillierte Chlorwasserstoff wurde nun wieder zu dem Produkt zukondensiert und die Reaktionsmischung 7 Stunden bei -100°C belassen. Der überschüssige Chlorwasserstoff wurde abdestilliert und zurückbestimmt: 18.79 mMol. Insgesamt waren also $41.28 - 18.79 = 22.49$ mMol HCl verbraucht worden, was einem Molverhältnis

$$\begin{aligned}\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2 : \text{HCl} &= 4.71 : 22.49 \\ &= 1.00 : 4.77\end{aligned}$$

entspricht.

Ergebnis: Tetrachlor-diacetato-distannan reagierte mit flüssigem Chlorwasserstoff innerhalb einer Reaktionszeit von 7 Stunden im Molverhältnis $1.00 : 4.77$. Es musste sich also ein Addukt der Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.77$ HCl gebildet haben

Versuch 32: Reinigung von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HCl}$

Das in Versuch 30 erhaltene Reaktionsprodukt sollte das Gemisch von 5.06 mMol eines Adduktes $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{HCl}$ mit $2 \cdot 5.06 = 10.12$ mMol Eisessig sein. Zur Entfernung des Eisessigs wurden zu der Substanz im HV 30 bis 40 ml Äther zukondensiert und die Mischung auf -78°C erwärmt. Sie stand dann 24 Stunden bei dieser Temperatur, wobei gelegentlich mit einem Magneten gerührt wurde. Der Äther wurde dann, wie in Versuch 22, unter strömendem Stickstoff abgegossen und die Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther noch dreimal in der gleichen Weise wiederholt. Die zurückgebliebene Substanz wurde zur weiteren Verarbeitung (Versuch 36) im HV eingefroren, die vereinigten ätherischen Extrakte, die bei -78°C aufbewahrt worden waren, von geringen Mengen mitgerissenem Festprodukt abgegossen und der fraktionierten Destillation im HV unterworfen.

Bei -60°C destillierte der Äther in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Nach Erhöhung der Temperatur auf 0°C und zum Schluss auf Z.T. kondensierte der Eisessig, der sich im Äther gelöst befand, in eine Falle mit -50°C , während der restliche Äther in einer dahinter geschalteten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen wurde.

HCl: Der abdestillierte Äther enthielt geringe Mengen Chlorwasserstoff, und zwar 0.6 mmol, wie durch Titration mit 0.1n NaOH festgestellt wurde. Das Auftreten von HCl an dieser Stelle muss dadurch erklärt werden, dass der Komplex $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{ HCl}$ nicht sehr stabil ist, sondern sich schon bei tiefen Temperaturen unter HCl-Abspaltung zersetzt, wenn auch sehr langsam und nur in geringem Ausmass (s. Versuch 38).

Hac: Der Eisessig befand sich in der auf -50°C gekühlten Falle. Er wurde in eine vorher gewogene, kleinere Falle destilliert und ausgewogen: 555.6 mg. Die Destillation des Eisessigs ging zum Schluss sehr langsam vor sich, woraus auf Beimengungen von SnCl_4 geschlossen wurde (vgl. Versuch 27). Zur Bestimmung des SnCl_4 -Gehaltes wurde das Destillat in Wasser gelöst und das in der Lösung vorhandene Chlor mit 0.1n AgNO_3 titriert. Verbrauch = 11.0 ml = 0.27 mmol SnCl_4 = 70.3 mg SnCl_4 . Zinn wurde in der Lösung qualitativ mit NH_3 nachgewiesen.

Nach Abzug des SnCl_4 ergibt sich die Ausbeute an Eisessig zu $555.6 - 70.3 = 485.3 \text{ mg} = 8.08 \text{ mmol} = 79.9\%$ der Theorie.

Die geringen Mengen SnCl_4 , die im Eisessig vorhanden waren, hatten sich wahrscheinlich durch Zersetzung von beim Abdekantieren der ätherischen Extrakte mitgerissenem $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{ HCl}$ gebildet.

Ergebnis: Der Eisessig liess sich aus dem Reaktionsgemisch $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{ HCl} + 2 \text{ Hac}$ durch Extraktion mit Äther weitgehend (79.94) entfernt. Ferner beweist die Tatsache, dass die ätherischen Extrakte nur sehr geringe Mengen Chlorwasserstoff enthielten, erneut, dass der Chlorwasserstoff wirklich komplex gebunden war und nicht nur anhaftete oder im Reaktionsprodukt eingeschlossen war. Anhaftender oder eingeschlossener Chlorwasserstoff müsste, wenigstens zum grössten Teil, mit Äther extrahierbar sein (vgl. Versuch 22).

Versuch 33: Umsetzung von Zinn(II)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff

Auf 1.633 g (8.61 mmol) SnCl_2 wurden im HV 58.32 mmol HCl aufkondensiert, die Mischung auf -100°C erwärmt und $1\frac{1}{2}$ Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der Chlorwasserstoff wurde dann bei -100°C abdestilliert und zurückbestimmt: 57.92 mmol. Eingesetzter und zurückbestimmter Chlorwasserstoff stimmen also überein. Der Fehler von 0.4 mmol = 0.7% liegt innerhalb der

Fehlergrenze.

Ergebnis: Zinn(II)-chlorid bildete mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C keinen Komplex.

Versuch 34: Umsetzung von Zinn(IV)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff

Die Mischung von 4.176 g (16.03 mMol) SnCl_4 und 48.60 mMol HCl stand $1\frac{1}{2}$ Stunden bei -100°C . Es konnten dann 48.23 mMol HCl bei -100°C wieder abdestilliert werden.

Ergebnis: Zinn(IV)-chlorid bildete mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C keinen Komplex.

Versuch 35: Umsetzung eines äquimolekularen Gemischs von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff

Auf das Gemisch von 5.73 mMol SnCl_2 und 5.73 mMol SnCl_4 wurden 54.91 mMol HCl aufkondensiert. Nach 2stündigem Stehen bei -100°C wurden 54.52 mMol HCl wieder abdestilliert.

Ergebnis: Keine Anlagerung von Chlorwasserstoff.

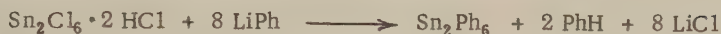
Versuch 36: Umsetzung von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HCl}$ mit Lithium-phenyl

Der in Versuch 32 erhaltene feste Extraktionsrückstand musste nach der Stoffbilanz die Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{HCl}$ haben. Die Substanz war nur noch durch kleinere Mengen Eisessig verunreinigt. Die Menge von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{HCl}$ kann nicht genau angegeben werden, da beim Extrahieren mit Äther geringe Anteile verlorengegangen waren. Es musste sich jedoch um rund 5 mMol Produkt handeln.

Zu der Substanz wurden im HV 40 ml Äther zukondensiert, die Mischung auf -78°C erwärmt und die am Boden festgebackene Substanz unter strömendem Stickstoff (s. Versuch 22) mit Hilfe eines Glasstabes in dem Äther möglichst fein suspendiert. Zu der Suspension wurden bei -78°C unter Stickstoff genau 40 ml einer ätherischen Lösung von Lithium-phenyl unter heftigem Rühren innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Stunden langsam zugetropft. Da 10 ml der Lithiumphenyl-Lösung 10.6 mMol LiPh enthielten (10 ml Lösung wurden mit Wasser versetzt und die entstandene Natronlauge mit 0.1n HCl titriert; Verbrauch = 10.6 ml) war das Umsetzungsverhältnis

$$\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{HCl} : \text{LiPh} = 5 : 42.4 = 1.0 : 8.5.$$

Damit war also ein geringer Überschuss an Lithium-phenyl gemäss



vorhanden.

Die ersten Milliliter der zugesetzten, intensiv rotbraun gefärbten LiPh-Lösung wurden beim Eintropfen in die ätherische Suspension sofort entfärbt. Bei weiterer Zugabe von LiPh färbte sich die Suspension langsam gelb. Nachdem das gesamte Lithiumphenyl zugesetzt war, wurde die nunmehr intensiv gelbe Reaktionsmischung noch 2 Stunden bei -78°C gerührt und eine Stunde stehengelassen. Es hatten sich dann grosse Mengen eines knallgelben Niederschlags abgesetzt. Die überstehende, durch überschüssiges LiPh schwach orange gefärbte Ätherlösung wurde abpipettiert, der Niederschlag erneut mit 40 ml Äther bei -78°C digeriert und nach dem Absitzen die überstehende Ätherlösung wiederum abpipettiert. Auf diese Weise konnte das gesamte überschüssige Lithium-phenyl bei -78°C aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, wodurch störende Nebenreaktionen, z.B. eine Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung in Hexaphenyl-distannan durch LiPh, die möglicherweise bei höheren Temperaturen eintritt, ausgeschaltet waren.

Das Reaktionsprodukt bestand nunmehr noch aus Zinn-diphenyl, auf dessen Anwesenheit aus der gelben Farbe des Niederschlags geschlossen wurde, aus Zinn-tetraphenyl, Hexaphenyl-distannan, Lithium-chlorid, sowie aus Benzol und Äther. Ferner musste mit der Anwesenheit von Diphenyl (entstanden bei der Darstellung des LiPh aus Brombenzol und Lithium), überschüssigem Brombenzol und anderen Produkten gerechnet werden. Eine quantitative Trennung aller dieser Produkte war nicht möglich. Die Aufarbeitung wurde noch dadurch erschwert, dass Zinn-diphenyl, Zinn-tetraphenyl und Hexaphenyl-distannan in allen Lösungsmitteln nahezu gleiche Löslichkeiten besitzen. Die weitere Verarbeitung des Produktes erfolgte daher lediglich nach dem Gesichtspunkt, die Anwesenheit von Hexaphenyl-distannan im Reaktionsgemisch nachzuweisen.

Das Produkt wurde auf Z.T. erwärmt und im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreit. Zur Abtrennung des Lithium-chlorids wurde die trockene Substanz in der Hitze mit Benzol extrahiert. Die erhaltene benzolische Lösung wurde nach dem Filtrieren in Alkohol eingegossen. Dabei fielen Zinn-tetraphenyl und Hexaphenyl-distannan aus, während Zinn-diphenyl, das während dieser Operationen zum Teil schon durch Oxydation in unlösliches Diphenyl-zinn-oxyd Ph_2SnO übergegangen war, vorwiegend in Lösung blieb. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Der in Alkohol unlösliche Niederschlag war dann rein weiss, d.h. frei von (gelbem) Zinn-diphenyl, und wurde noch viermal aus Benzol umkristallisiert. Es wurden 700 mg völlig weisser Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 225-230°C. Hexaphenyl-distannan schmilzt bei 232°C, Zinn-tetraphenyl bei 225°C.

Zinnanalyse: Gefunden wurden 32.00% Sn. Hexaphenyl-distannan enthält 33.91 %, Zinn-tetraphenyl 27.80% Sn

Reduktionswirkung: Die benzolische Lösung des Produktes hatte stark reduzierende Eigenschaften: Jodlösung wurde spontan entfärbt, aus einer alkoholischen AgNO_3 -Lösung wurde Silbermetall in Freiheit gesetzt. Da das Produkt frei von Zinn-diphenyl war, kann die Reduktionswirkung nur noch auf anwesendes Hexaphenyl-distannan zurückgeführt werden.

Ergebnis: Aus der bei der Umsetzung von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.08 \text{ HCl}$ mit Lithium-phenyl erhaltenen Reaktionsmischung wurde ein Produkt isoliert, das nach Schmelzpunkt, Zinnanalyse und auf Grund der Reduktionswirkung ein mit Zinn-tetraphenyl verunreinigtes Hexa-phenyl-distannan sein musste. Die Trennung von Zinn-tetraphenyl und Hexaphenyl-distannan gelang nicht. Der qualitative Nachweis von Hexaphenyl-distannan muss jedoch als sicher angesehen werden.

Versuch 37: Umsetzung eines äquimolekularen Gemisches von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid mit Lithium-phenyl

Diese Umsetzung wurde durchgeführt, um sicher zu sein, dass sich Hexaphenyl-distannan nicht auch bei der Reaktion eines äquimolekularen Gemisches von SnCl_2 und SnCl_4 mit LiPh bilden kann. Um mit Versuch 36 vergleichbare Bedingungen zu haben, wurde das äquimolekulare Gemisch von SnCl_2 und SnCl_4 durch Auftauen eines gemäss den Versuchen 30 und 32 erhaltenen Produktes der Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.05 \text{ HCl}$ auf Z.T. dargestellt. Der dabei frei werdende Addukt-Chlorwasserstoff wurde nicht bestimmt, da das Auftauen nicht im HV, sondern unter Stickstoff erfolgte.

Die Reaktionsmischung wurde nach dem Auftauen wieder auf -78°C abgekühlt und in der gleichen Weise mit Lithium-phenyl umgesetzt, wie in Versuch 36 beschrieben. Eingesetzt wurden ca. 3.5 mmol $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.05 \text{ HCl}$ und 30 ml Lithium-phenyl-Lösung, was einem Umsetzungsverhältnis von

$$\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.05 \text{ HCl} : \text{LiPh} = 3.5 : 31.8 = 1.0 : 9.1$$

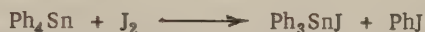
entspricht.

Die Aufarbeitung des gelben Reaktionsproduktes erfolgte wie bei Versuch 36. Die in Alkohol unlösliche Substanz wurde jedoch nicht viermal, wie dort, sondern nur einmal aus Benzol umkristallisiert. Es resultierten 200-300 mg rein weisser Kristalle.

Schmelzpunkt: Scharf bei 225°C.

Zinnanalyse: 27.86% Sn. Für Zinn-tetraphenyl berechnet man 27.80%.

Reduktionswirkung: Die benzolische Lösung der Substanz zeigte keine reduzierenden Eigenschaften: Aus AgNO_3 wurde kein Silbermetall ausgeschieden, Jodlösung wurde nur sehr langsam entfärbt (innerhalb von etwa 10 Minuten), was auf die Reaktion



zurückzuführen ist.

Ergebnis: Es wurde reines Zinn-tetraphenyl isoliert. Hexaphenyl-distannan war nicht entstanden.

Versuch 38: Bestimmung der HCl-Zersetzungsdrucke von $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HCl}$ bei verschiedenen Temperaturen

Ein wie bei Versuch 30 erhaltenes Produkt der Zusammensetzung $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2.04 \text{HCl}$, das noch mit Eisessig verunreinigt war (die Reinigung mit Äther war nicht möglich, da anhaftender Äther die Dampfdruckmessungen stören würde), wurde im HV langsam aufgetaut und die sich einstellenden HCl-Zersetzungsdrucke gemessen. Dabei wurde so verfahren, dass das Produkt zunächst 1 Stunde bei -100°C belassen wurde, dann wurde der Dampfdruck abgelesen und der im Gasraum befindliche Chlorwasserstoff abgepumpt. Der Vorgang wiederholte sich in der gleichen Weise bei höheren Temperaturen. Da die Dampfdruckeinstellung bei tiefen Temperaturen sehr langsam war, wurde bis -65°C der Druck abgelesen, der sich innerhalb von 1 Stunde einstellte. Bei höheren Temperaturen wurde schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde abgelesen. Es ergaben sich folgende Werte:

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Druck (Torr)
-100	4
-90	5
-80	6
-65	10
-55	23
-45	50
-33	150

Graphische Darstellung und Interpretation der Ergebnisse s. B, III, 3, c.

Zusammenfassung

Aufgabe dieser Arbeit war es, einige Vertreter der bislang nur wenig bekannten Stoffklasse der gemischten Zinnsalze Y_nSnX_{4-n} (X und Y = zwei verschiedene anorganische Reste; n = 1, 2, 3) darzustellen, insbesondere aber zu versuchen, das Gebiet der anorganischen Distannane $Y_3Sn-SnY_3$, von denen bisher nur das Distannan selbst, $H_3Sn-SnH_3$, beschrieben wurde ³⁵⁾, experimentell zu erschliessen und die Eigenschaften dieser Verbindungen an einigen Beispielen zu untersuchen.

I. Arbeitsmethodik

Zur Lösung dieser Probleme wurde eine neue, in präparativem Masstab noch nicht angewandte Methode verwendet. Sie bestand in der Substitution der Phenylgruppen (Ph) in Phenylzinnverbindungen $PhSn<$ mittels Säuren HY gemäss der allgemeinen Gleichung



An Säuren gelangten Eisessig (HY = Hac) und Chlorwasserstoff (HY = HCl) zur Anwendung.

Im Falle des Eisessigs konnte durch 15stündiges Kochen einer Phenylzinnverbindung mit einem grossen Überschuss an Eisessig quantitative Substitution aller vorhandenen Phenylgruppen durch den Acetatrest erreicht werden.

Die Reaktionen mit Chlorwasserstoff wurden sowohl in Lösung (Chloroform als Lösungsmittel) als auch mit flüssigem Chlorwasserstoff durchgeführt. Auch hier trat Substitution von Phenylgruppen durch Chlor ein, jedoch nicht quantitativ wie bei Verwendung von Eisessig.

II. Zur Kenntnis gemischter Zinn-halogenid-acetate

Verschiedene Phenyl-zinn-halogenide wurden mit Eisessig durch 15stündiges Kochen umgesetzt. Im einzelnen wurden folgende Reaktionen durchgeführt:



Sämtliche Umsetzungen verliefen quantitativ. Die erhaltenen Zinn-halogenid-acetate stellten weisse, im HV bei Temperaturen zwischen 110 und 130°C sublimierbare Substanzen dar, die in polaren Lösungsmitteln leicht, in unpolaren schwer löslich waren. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zersetzten sie sich bei Temperaturen oberhalb 120°C.

Dichlor-zinn-diacetat ac_2SnCl_2 war von F.FICHTER, F.REICHARD und S.HERZBEIN^{17, 18)} schon auf anderem Wege gewonnen worden. Monochlor-zinn-triacetat ac_3SnCl , Monobrom-zinn-triacetat ac_3SnBr und Dibrom-zinn-diacetat ac_2SnBr_2 wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Die Darstellung von Trichlor-zinn-monoacetat acSnCl_3 nach



gelang nicht, da primär gebildetes acSnCl_3 mit überschüssigem Hac gemäss



zu Dichlor-zinn-diacetat weiterreagierte.

Zinn-tetraacetat, das bisher nur schwer zugänglich war, konnte auf einfachem Wege und in quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von Tetraphenylstannan mit Eisessig erhalten werden:



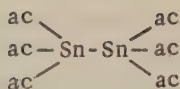
III. Zur Kenntnis anorganischer Distannane

1. Hexaacetato-distannan

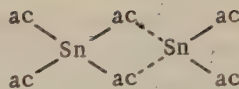
Bei der Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Eisessig wurde in quantitativer Ausbeute ein weisses, kristallines, bei Z.T. stabiles Produkt der Zusammensetzung Sn_2ac_6 erhalten:



Auf Grund der physikalischen Eigenschaften der Substanz ergab sich, dass es sich hierbei nicht um ein äquimolekulares Gemisch von Zinn(II)-acetat und Zinn(IV)-acetat handeln konnte, sondern dass eine Verbindung vorliegen musste. Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturen, der Distannanstruktur und der Komplexstruktur



Distannanstruktur

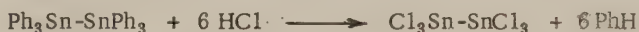


Komplexstruktur

gelang durch Umsetzung der Verbindung mit Brom. Die quantitative Bildung von Monobrom-zinn-triacetat zeigte, dass die Verbindung die Distannanstruktur haben musste. Beim Vorliegen der Komplexstruktur hätten Dibrom-zinn-diacetat und Zinn-tetraacetat entstehen müssen.

2. Umsetzung von Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff

Der Versuch, Hexachlor-distannan $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ aus Hexaphenyl-distannan und Chlorwasserstoff in Chloroform nach



darzustellen, misslang, Die Reaktion verlief unter Spaltung der Zinn-Zinn-Bindung quantitativ zu Zinn(II)-chlorid und Diphenyl-zinn-dichlorid:



Der Mechanismus der Reaktion wurde diskutiert. Durch eine Reihe von Versuchen (Umsetzung von Triphenyl-zinn-chlorid mit Chlorwasserstoff in Chloroform, von Triphenyl-stannan mit Chlorwasserstoff in Chloroform und von Hexaphenyl-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C) konnte gezeigt werden, dass die Zinn-Zinn-Bindung nicht unmittelbar von Chlorwasserstoff gespalten wurde. Chlorwasserstoff reagierte lediglich unter Substitution der Phenylgruppen, wobei teilchlorierte Distannane als Zwischenprodukte entstanden, die mit zunehmendem Chlorgehalt immer instabiler wurden, bis sie schliesslich von selbst, ohne unmittelbare Beteiligung von Chlorwasserstoff, zerfielen.

Da die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen des hier in Frage kommenden Typs, nämlich mit elektronensaugenden Liganden, gegen Chlorwasserstoff resistent ist, konnte auch bei weiteren Versuchen zur Darstellung von Hexachlor-distannan Chlorwasserstoff als Mittel zur Einführung von Chlor verwendet werden. Aus der Tatsache, dass die teilchlorierten Distannane mit zunehmendem Chlorgehalt immer instabiler wurden, musste gefolgert werden, dass Hexachlor-distannan, wenn überhaupt, dann nur bei tiefen Temperaturen gefasst werden kann, da sonst mit Zerfall gemäss



gerechnet werden muss.

3. Tetrachlor-diacetato-distannan

Da Hexaphenyl-distannan mit Chlorwasserstoff nicht unter Substitution aller Phenylgruppen zu Hexachlor-distannan reagierte, wurde nunmehr Hexaacetato-distannan als Ausgangssubstanz eingesetzt. Bei der Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther bei -100°C wurden jedoch nicht, wie erwartet, alle 6, sondern nur 4 Acetatgruppen durch Chlor substituiert:

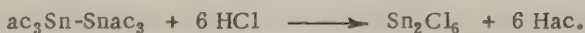


Das Reaktionsprodukt $\text{Sn}_2\text{Cl}_4\text{ac}_2$ konnte in einer Ausbeute von 80% als weisse, bei Z.T. stabile Substanz isoliert werden.

Die physikalischen Eigenschaften zeigten, dass es sich um ein Distannan mit einer echten Zinn-Zinn-Bindung handeln musste. Ob Tetrachlor-diacetato-distannan symmetrisch ($\text{Cl}_2\text{acSn-SnacCl}_2$) oder unsymmetrisch ($\text{Cl}_3\text{Sn-Snac}_2\text{Cl}$) aufgebaut ist, konnte auf chemischem Wege (Umsetzung mit Chlor) nicht geklärt werden. Aus der Art der Darstellung (s.u.) sowie auf Grund des Infrarot-Spektrums ergab sich jedoch eindeutig, dass der Verbindung die symmetrische Struktur zuzuordnen ist.

4. Hexachlor-distannan

Die Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C verlief nach der Gleichung



Dabei soll die Formulierung Sn_2Cl_6 zunächst lediglich die analytische Zusammensetzung des bei -100°C vorliegenden Reaktionsproduktes kennzeichnen.

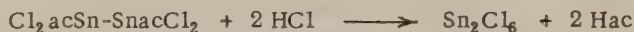
Beim Auftauen der Reaktionsmischung wurden Zinn(II)-chlorid, Zinn(IV)-chlorid und Eisessig in den stöchiometrischen Verhältnissen isoliert. Ein Teil des Zinn(IV)-chlorids reagierte mit Eisessig in einer Nebenreaktion zu Dichlor-zinn-diacetat:



Die Frage, ob auch schon bei -100°C ein äquimolekulares Gemisch von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid ($\text{Sn}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_2 + \text{SnCl}_4$) vorlag, oder ob bei der tiefen Temperatur Hexachlor-distannan ($\text{Sn}_2\text{Cl}_6 = \text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$) oder eine Verbindung mit komplexem Aufbau ($\text{Sn}_2\text{Cl}_6 = \text{SnCl}_4 \cdot \text{SnCl}_2$) vorhanden war, die erst beim Erwärmen in Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid zerfiel,

konnte im vorliegenden Fall nicht geklärt werden, da die Substanz noch so stark mit Eisessig verunreinigt war (6 Mol Hac pro Mol Sn_2Cl_6). Die Entfernung so grosser Eisessigmengen bei -100°C schien aussichtslos.

Bei der Umsetzung von Tetrachlor-diacetato-distannan mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C , die nach der Gleichung



verlief, konnte dasselbe Produkt Sn_2Cl_6 unmittelbar in wesentlich reinerer Form erhalten werden. Sn_2Cl_6 war jetzt nur noch mit 2 Mol Eisessig pro Mol Sn_2Cl_6 verunreinigt,

Die Entfernung des Eisessigs gelang durch mehrmalige Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther bei -78°C . Der Eisessig wurde in einer Ausbeute von 80 % der Theorie gewonnen.

Dass es sich bei dem Reaktionsprodukt Sn_2Cl_6 um eine Verbindung und nicht um ein äquimolekulares Gemisch von SnCl_2 und SnCl_4 handelte, konnte in folgender Weise gezeigt werden:

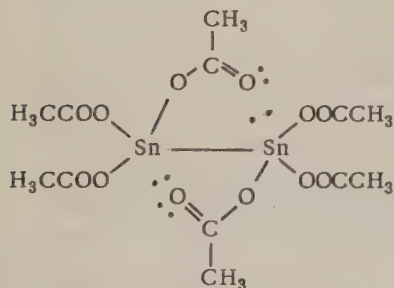
- a. Da die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen mit elektronensaugenden Gruppen von Chlorwasserstoff nicht gespalten wird, musste bei der Reaktion von Tetrachlor-diacetato-distannan mit Chlorwasserstoff primär Hexachlor-distannan gebildet werden. Dass sich diese Verbindung schon bei -100°C in SnCl_2 und SnCl_4 zersetzt, ist zwar möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich.
- b. Sn_2Cl_6 bildete mit flüssigem Chlorwasserstoff bei -100°C Komplexe, wobei bevorzugt das Addukt $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{HCl}$ entstand. Da weder Zinn(II)-chlorid noch Zinn(IV)-chlorid noch ein äquimolekulares Gemisch von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid mit flüssigem Chlorwasserstoff unter Komplexbildung reagierte, konnte der Zerfall von Sn_2Cl_6 in SnCl_2 und SnCl_4 bei -100°C noch nicht eingetreten sein.
- c. Sn_2Cl_6 reagierte im Gegensatz zu einem äquimolekularen Gemisch von SnCl_2 und SnCl_4 mit Lithium-phenyl unter Bildung von Hexaphenyl-distannan. Die Ausbeute an Hexaphenyl-distannan war nicht quantitativ, da die Zinn-Zinn-Bindung in Distannanen mit elektronensaugenden Liganden zwar gegen Säuren stabil ist, aber unter dem katalytischen Einfluss starker Basen (LiPh) gespalten wird. Das Vorliegen von Hexaphenyl-distannan im Reaktionsgemisch beweist erneut, dass Sn_2Cl_6 kein äquimolekulares Gemisch von SnCl_2 und SnCl_4 sein konnte.

Ob Sn_2Cl_6 die Distannanstruktur $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ besitzt oder ob ein komplexer Aufbau $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SnCl}_2$ angenommen werden muss, konnte auf Grund der vorliegenden

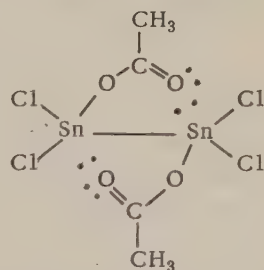
experimentellen Befunde nicht entschieden werden. Aus Analogiegründen sowie aus Gründen des Prinzips der Einfachheit musste jedoch die Distannanstruktur vorgezogen werden. ^{†)}

5. Die thermische Stabilität anorganischer Distannane

Aus theoretischen Überlegungen wurde gefolgert, dass anorganische Distannane mit elektronensaugenden Liganden wegen der auf den beiden Zinnatomen induzierten positiven Ladungen ganz allgemein instabil sein müssen. Die geringe thermische Beständigkeit von Distannan $\text{H}_3\text{Sn-SnH}_3$ und Hexachlor-distannan $\text{Cl}_3\text{Sn-SnCl}_3$ ist mit dieser Vorstellung in Einklang, nicht jedoch die unerwartet hohe Stabilität von Hexaacetato-distannan $\text{ac}_3\text{Sn-Snac}_3$ (Zp. $> 300^\circ\text{C}$) und Tetrachlor-diacetato-distannan (Zp. $= 140^\circ\text{C}$). Um das abweichende Verhalten der beiden letztgenannten Distannane zu erklären, wurden folgende Strukturen vorgeschlagen:



Hexaacetato-distannan



Tetrachlor-diacetato-distannan

Für das Vorliegen der angegebenen Strukturen sprechen 3 Gründe:

- Die π -Elektronen der in den Acetatresten vorhandenen Carbonylgruppen greifen in die d-Lücken der Zinnatome ein, wodurch die durch den induktiven Effekt der Liganden am Zinn erzeugten positiven Ladungen kompensiert werden. Die Stabilität der Verbindungen ist damit erklärt.
- Die Tatsache, dass bei der Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Chlorwasserstoff in Äther trotz eines grossen Chlorwasserstoff-Überschusses nahezu quantitativ Tetrachlor-diacetato-distannan entstand, spricht dafür, dass 4 der 6 Acetatgruppen des Hexaacetato-distannans besonders leicht substituiert

^{†)} Das Vorliegen der Struktur $(\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)\text{Sn}^{\text{II}}$ ist unwahrscheinlich, da eine Verbindung dieses Aufbaus gefärbt sein müsste. Das erhaltene Sn_2Cl_6 war jedoch farblos.

werden können (normal gebundene Acetatreste), während die 2 restlichen fester gebunden sein müssen (ringförmige Acetatreste). Die Substitution der ringförmigen Acetatgruppen gelang nurmehr mit flüssigem Chlorwasserstoff.

- c. Aus den Infrarot-Spektren von Hexaacetato-distannan und Tetrachlor-diacetato-distannan ersieht man, dass die Banden der Carbonylgruppen im Vergleich zum Zinn-tetraacetat nach längeren Wellenlängen verschoben sind, wie dies beim Vorliegen der angegebenen Ringstrukturen zu erwarten ist.

Beim Hexaacetato-distannan sollten eigentlich unverschobene (normal gebundene Acetatreste) und verschobene (ringförmige Acetatgruppen) Carbonylbanden auftreten. Aus der Tatsache, dass nur die verschobenen Banden vorhanden waren, wurde gefolgert, dass sich alle 6 Acetatreste in der gleichen Weise an der Ringbildung beteiligen können, dass die angegebene Formel also nur eine von insgesamt neun möglichen Strukturen darstellt. Die aussergewöhnlich grosse thermische Stabilität von Hexaacetato-distannan findet damit eine Erklärung.

Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methodik kann noch auf zahlreiche weitere chemische Probleme angewendet werden:

1. In der gleichen Weise wie Hexaacetato-distannan sollten auch die übrigen Hexaacyl-distannane $(\text{RCOO})_3\text{Sn-Sn}(\text{OOCR})_3$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$: Hexapropionato-distannan; $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$: Hexabutyrate-distannan, usw.) zugänglich sein. Allerdings ist zu bedenken, dass die das Molekül stabilisierenden Ringe mit zunehmender Grösse von R immer instabiler werden dürften, so dass beim Kochen von Hexaphenyl-distannan mit höheren organischen Säuren RCOOH gegebenenfalls schon mit Disproportionierung zu Verbindungen mit 2- und 4wertigem Zinn gerechnet werden muss. In diesen Fällen könnte die schonendere Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit der organischen Säure zum Ziele führen.

Analog der Gewinnung von Tetrachlor-diacetato-distannan und Hexachlor-distannan sollten auch die übrigen Tetrahalogeno-diacetato-distannane $\text{Hal}_2\text{acSn-SnacHal}_2$ und Hexahalogeno-distannane $\text{Hal}_3\text{Sn-SnHal}_3$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) darstellbar sein. Da die Tetrahalogeno-diacetato-distannane noch zwei stabilisierende Acetatringer enthalten, müsste es sich hierbei durchweg um bei Z.T. stabile Substanzen handeln. Hexajod-distannan sollte wegen der abnehmenden Elektronegativität der Halogene vom Fluor zum Jod das stabilste Distannan in der Reihe der Hexahalogeno-distannane sein.

Die Gewinnung von Hexaalkoxy-distannanen $(\text{RO})_3\text{Sn-Sn}(\text{OR})_3$ könnte durch Umsetzung von Hexaacetato-distannan mit Alkoholen gelingen.

- Ob durch Hydrierung von Hexachlor-distannan mit Lithiumalanat Distannan $\text{H}_3\text{Sn-SnH}_3$ dargestellt werden kann, erscheint fraglich, da Lithiumalanat als starke Base die Disproportionierung von Hexachlor-distannan in Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid katalysiert (vgl. das analoge Verhalten von Si_2Cl_6 ³⁶). Aussicht auf Erfolg besteht nur, wenn die Umsetzung bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt wird.

2. Die Verwendbarkeit der hier angewandten präparativen Methode ist nicht auf Zinnverbindungen beschränkt. Es besteht die Möglichkeit, auch die anorganischen Verbindungen anderer Elemente aus ihren Phenylderivaten durch Substitution der Phenylgruppen mittels Säuren darzustellen. Schwierigkeiten werden jedoch dann auftreten, wenn die Element-Kohlenstoff-Bindung so fest ist, dass sie auch bei vielstündigem Erhitzen mit einer Säure nicht gespalten wird. In diesen Fällen hat man die Möglichkeit, durch Einführung von elektronenliefernden Gruppen in den Phenylkern die Element-Kohlenstoff-Bindung zu negativieren, so dass auch hier eine Substitution erreicht werden kann.

Besonders naheliegend ist die Anwendung der neuen Methode zur Darstellung des bisher nur sehr schwer zugänglichen ^{44,48}) Hexachlor-digermans, das aus Hexaphenyl-digerman über Hexaacetato-digerman als Zwischenstufe gewonnen werden könnte. Auch die übrigen Hexahalogeno-digermene sollten in der gleichen Weise zugänglich sein.

Die Anwendung der Methode zur Darstellung von anorganischen Verbindungen mit Element-Element-Bindung und von anorganischen Salzen anderer Elemente ist ebenfalls grundsätzlich möglich, falls die entsprechenden organischen Derivate zugänglich sind.

Literaturverzeichnis

- 1) V. Yngve, A.P. 2267777, 2267778, 2267779, 2307090, 2307092.
- 2) G.J.M. van der Kerk u. J.G.A.Luijten, J.appl.Chem. 4, 314 (1954).
- 3) G.J.M. van der Kerk u. J.G.A.Luijten, J.appl.Chem. 6, 56 (1956).
- 4) E.Krause u. A.v.Grosse, Die Chemie der metallorg. Verb. 317
- 5) E.Krause u. A.v.Grosse, Die Chemie der metallorg. Verb. 317
- 6) K.Kotscheschkow, Ber. 61, 1661 (1928).
- 7) E.Krause u. A.v.Grosse, Die Chemie der metallorg. Verb. 358
- 8) E.Frankland, Ann. 49, 111 (1859).
- 9) G.Bähr, Z.anorg.Chem. 253, 330 (1947).
- 10) G.Bähr, Z.anorg.Chem. 256, 107 (1948).
- 11) G.Bähr u. R.Gelins, Ber. 91, 812 (1958).
- 12) R.H.Bullard u. F.R.Holden, J.Am.Soc. 51, 3150 (1931).
- 13) R. u. G.S.Sasin, J.org.Chem. 20, 770 (1955).
- 14) G.S.Sasin, A.L.Borror u. R.Sasin, J.org.Chem. 23, 1366 (1958).
- 15) M.Lesbre u. R.Dupont, Compt.rend. 237, 1700 (1953).
- 16) D.Seyferth, Naturw. 44, 34 (1957).
- 17) F.Fichter u. F.Reichard, Hely. 7, 1078 (1924).
- 18) F.Fichter u. S.Herzbein, Helv. 11, 563 (1928).
- 19) F.Kuhlmann, Ann.Ch.Pharm. 33, 97 u. 192 (1840).
- 20) O.W.Fischer, Monatshefte 5, 426 (1884).
- 21) A.W.Laubengayer u. Wm.C.Smith, J.Am.Soc. 76, 5985 (1954).
- 22) M.Schmeisser, Angew.Ch. 67, 493 (1955).
- 23) M.G.Räder, Z.anorg.Ch. 130, 325 (1923).
- 24) M.L.Dellwaulle, M.B.Buisset u. M.Delhay, J.Am.Soc. 74, 5768 (1952).
- 25) H.Behringer, Diplomarbeit, München 1959.
- 26) H.Schmidt, Ch.Blohm u. G.Jander, Angew.Ch. 59, 233 (1947).
- 27) E.Elöd u. F.Kolbach, Z.anorg.Ch. 164, 297 (1927).
- 28) E.Krause u. A.v.Grosse, Die Chemie der metallorg. Verb. 319
- 29) R.A.Benkeser u. H.R.Krysiak, J.Am.Soc. 75, 4528 (1953).
- 30) J.G.A.Luijten u. G.J.M. van der Kerk, Investigations in the field of Organotin Chemistry, Tin Research Institute 1955.
- 31) L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 2.Aufl. S. 70.
- 32) A.F.Wells, J.Ch.Soc. 55 (1949).
- 33) J.Chatt u. A.A.Williams, J.Ch.Soc. 4403 (1954).
- 34) E.Krause u. A.v.Grosse, Die Chemie der metallorg.Verb. 357 f.
- 35) W.L.Jolly, Angew.Ch. 72, 268 (1960).
- 36) A.Neumaier, Dissertation, München 1961.
- 37) C.W.Moulton u. J.G.Miller, J.Am.Soc. 78, 2702 (1956).
- 38) G.J.M. van der Kerk, J.G.Noltes u. J.G.A.Luijten, J.appl.Ch. 7, 366 (1957).
- 39) J.Gobeau u. R.Mundiel, Z.anorg.Ch. 272, 313 (1953).

- 40) s. Literaturzitate (17) u. (18).
- 41) T.C.Waddington u. F.Klauber, J.Ch.Soc. 2329 (1960).
- 42) D.Mc Intosh u. E.H.Archibald, Z.phys.Ch. 55, 151 (1906).
- 43) H.W.Kohlschütter u. H.Mattner, Z.anorg.Ch. 282, 169 (1955).
- 44) R. Schwarz u. E.Baronetzky, Z.anorg.Ch. 275, 1 (1954).
- 45) K.Kotscheschkow, Ber. 61, 1661 (1928).
- 46) H.Biltz u. W.Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 6.Auflage, S. 262.
- 47) K. Kotscheschkow, Ber. 62, 996 (1929).
- 48) D.F.Schriver u. W.L.Jolly, J.Am.Soc. 80, 6692 (1958).
- 49) L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 36.Auflage, S. 320.

Lebenslauf

- Geboren: 30. Januar 1931 in Köln.
- Eltern: Dr. Heinrich Behringer, Chemiker, und Ehefrau Ilse geb. Beuerle.
- Schulbesuch: Eintritt in die Volksschule Knapsack Ostern 1937.
Übertritt in die Oberschule für Jungen in der Humboldtstrasse in Köln im Juni 1941. Reifeprüfung: 21. Januar 1951.
- Hochschulstudium: Immatrikulation für das Fach Chemie im Sommersemester 1951 an der Universität Münster. Diplomchemiker-Vorexamen am 18. Mai 1955 in Münster. Seit Wintersemester 1955/56 studierte ich an der Universität München, wo ich am 27. September 1957 das Diplomchemiker-Hauptexamen ablegte. Von Wintersemester 1957 an war ich mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg beschäftigt.

Hartmut Behringer.

